Über die Synthese und Copolymerisation des 5-Vinyl-8-hydroxy-chinolins und einiger seiner Derivate

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Hans-Peter Aurich

aus Chemnitz

1970

Über die Synthese und Copolymerisation des 5-Vinyl-8-hydroxy-chinolins und einiger seiner Derivate

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Hans-Peter Aurich

aus Chemnitz

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Gutachter: Professor Dr. G. Manecke

2. Gutachter: Professor Dr. W. Broser

Tag der mündlichen Prüfung: 20. 4. 1970

Tag der Promotion: 8. JUNI 1970

Diese Arbeit wurde unter der Anleitung von
Herrn Professor Dr.-Ing. G. Manecke im
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft,
Berlin-Dahlem, und am Institut für Organische
Chemie der Freien Universität Berlin angefertigt.

Herrn Professor G. Manecke möchte ich für sein
stetes Interesse, für viele wertvolle Anregungen
sowie für die Beschaffung eines Stipendiums der
Max-Planck-Gesellschaft danken, wodurch diese
Arbeit wesentlich gefördert wurde.
Der Max-Planck-Gesellschaft möchte ich an dieser
Stelle ebenfalls meinen Dank aussprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546510_0012

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
1.	Einleitung	1
2.	Ziel der Arbeit	5
Allgemeiner Teil		6
3.	Die Monomeren	6
3.1.	Ausgangsverbindungen	6
3.1.1.	Reaktionsweg zur Darstellung substituierter 5-Vinyl-chinoline	7
3.2.	Acetylierung des 8-Hydroxy-chinaldins	8
3.2.1.	Darstellung der 5-Acetyl-Verbindung	9
3.2.2.	Isolierung von 7-Acetyl-8-hydroxy-chinaldin	9
3.2.3.	NMR-spektroskopische Strukturbestimmung der Acetyl-8-hydroxy-chinaldine	11
3.3.	Darstellung und Untersuchung von 7-Brom-8-hydroxy-5-acetyl-chinolin und -chinaldin	12
3.3.1.	Kernbromierung	12
3.4.	Schutz der phenolischen Hydroxylgruppen	14
3.4.1.	Darstellung von 8-Äthoxy-chinolin-Derivaten	16
3.4.2.	Darstellung von 8-Benzyloxy-chinolin-Derivaten	16
3.4.3.	N-Alkylierungsprodukte	18
3.5.	Reduktion der 5-Acetyl-chinolin-Derivate	19
3.5.1.	8-Alkyloxy-5-(1-hydroxyäthyl)-chinolin-Derivate	20
3.5.2.	Reduktion der 5-Acetyl-8-hydroxy-chinolin-Derivate	21
3.6.	Veresterung mit Acetanhydrid	24
3.7.	Darstellung von 5-Vinyl-chinolin-Derivaten durch Pyrolyse	25
3.7.1.	Reinigung und Eigenschaften der 5-Vinyl-chinolin-Derivate	27
4.	Versuche zur Darstellung von 2- und 4-Vinyl-chinolin-Derivaten	30
4.1.	Grignard-Synthesen mit 2- und 4— Formyl-8-benzyloxy-chinolin und Pyrolyse der entstandenen Carbinole	30
4.2.	Kondensation von 2- und 4-Methyl-8-benzyloxy-chinolin mit Formaldehyd	31

		Seite
5.	Polymere	35
5.1.	Copolymerisationseigenschaften der 5-Vinyl-8-hydroxy-chinolin- und -chinaldin-Derivate	36
5.2.	Darstellung der Copolymerisate mit Divinylbenzol	38
5.3.	Darstellung bromierter Derivate aus vernetztem Poly-(5-vinyl-8-hydroxy-chinolin) und -chinaldin)	40
6.	Charakterisierung der Polymeren	40
6.1.	Zusammensetzung der Harze	41
6.2.	Quellung der Harze	43
6.3.	Bromaufnahme von vernetztem Poly-(5-vinyl-8-äthoxy-chinaldin) (Harz I)	48
6.3.1.	Bromaufnahme im batch-Verfahren	48
6.3.2.	Bromaufnahme im Säulen-Verfahren	53
6.3.3.	Anwendungsmöglichkeiten	56
6.4.	Metallionenaufnahme der Harze III, IV, V und VI	57
6.4.1.	Grundlagen	57
6.4.2.	Chelatbildung verschiedener substituierter Derivate des 8-Hydroxy-chinolins in Gegenwart eines Cu(II)-Überschusses	59
6.4.3.	Metallionenaufnahme der Harze im batch-Verfahren	61
6.4.4.	Kurvendiskussion	64
6.4.4.1.	Metallionenaufnahme	64
6.4.4.2.	Einfluß der Kernbromierung auf die Aufnahmekapazität und Austauschgeschwindigkeit der Harze	67
6.4.4.3.	Zeitabhängige Metallionenaufnahme der Harze	69
E x p e r i m e n t e l l e r T e i l		72
Zusammenfassung		94
Literaturverzeichnis		100

1. Einleitung

8-Hydroxy-chinolin bildet mit polyvalenten Kationen schwerlösliche Chelate. Es wurde in der analytischen Chemie durch Arbeiten von BERG (1927) als Fällungsreagenz bekannt. Die Verbindung wurde zuerst von WEIDEL und COBENZL (1880) sowie von BEDALL und FISCHER (1881) synthetisiert. 8-Hydroxy-chinolin und seine zahlreichen Derivate haben außerdem, z.B. durch ihre biociden Eigenschaften, besonders in der Bakteriologie, Pharmakologie, Medizin und auch in der Textilveredlung ständig wachsendes Interesse gefunden. Die bis zum Jahre 1955 bekannte Literatur erschien als vierbändige Monographie (HOLLINGSHEAD). 1954 stellte v.LILLIN den ersten polymeren Chelatbildner auf 8-Hydroxy-chinolin-Basis her.

Die Metallchelate des 8-Hydroxy-chinolins sind stabile Koordinationsverbindungen zwischen dem Metall-Kation und dem Phenolat-Sauerstoff sowie dem freien Elektronenpaar des Ring-Stickstoffs als Liganden. Zweiwertige Metallionen sind im Chelat durch zwei Moleküle des Liganden vierfach koordiniert und enthalten bei der Fällung aus Wasser noch zwei Lösungsmittelmoleküle.

Die Stabilität der Komplexe ist abhängig vom pH-Wert der Lösung, von der Art des Metallions und des Liganden: 8-Hydroxy-chinoline mit verschiedenen Substituenten unterscheiden sich in ihrer Selektivität gegenüber Metallionen. MERRITT und WALKER erkannten 1944, daß 2-Methyl-8-hydroxy-chinolin in wäßriger Lösung mit Al^{3+} keine Chelate bildet, während andere Metallionen, wie Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+} und Mg^{2+}, schwerlösliche Fällungen ergeben. Dieses Reagenz eignet sich deshalb zur quantitativen Trennung des Al^{3+} von Schwermetallionen.

Die pH-abhängige Chelatbildung mit 8-Hydroxy-chinolin ist wie die anderer amphoterer Komplexbildner reversibel; in stark sauren Lösungen sind die Komplexe nicht mehr beständig. Die von polymeren amphoteren Trägerphasen aufgenommenen Metallionen lassen sich deshalb mit Säuren eluieren.

v.LILLIN erhielt bei der Kondensation von 8-Hydroxy-chinolin mit Formaldehyd und Resorcin als Vernetzer ein Harz mit Chelatbildungseigenschaften. Analog dazu stellten PARRISH (1955), DAVIES et al.(1959), PENNINGTON und WILLIAMS (1959) sowie in neuerer Zeit TOLMACHEV und ORLOVA (1969) Polykondensate des gleichen Typs her. Eine wesentliche Verbesserung der Quellungseigenschaften erzielten BERNHARD und GRASS (1966), indem sie anstelle des Formaldehyds Furfural verwendeten. Die Selektivität dieses Harzes wurde gleichzeitig durch den Einbau vorgeordneter Chelatstrukturen erhöht, indem das 8-Hydroxy-chinolin in Gegenwart von Bariumhydroxid mit Furfural und Resorcin kondensiert wurde.

Eine weitere Möglichkeit, polymere 8-Hydroxy-chinoline herzustellen, beschrieben PARRISH (1956) und BASILEVSKAJA et al. (1966). Sie kuppelten den Chelatbildner mit diazotiertem Polyaminostyrol. Die Reaktionsprodukte nahmen ebenfalls Metallionen auf. SCHÄFER et al.(1968) erhielten polymerisierbare 8-Hydroxychinolyl-Derivate des Acrylsäuremethylamids sowie von Methylamiden ähnlicher ungesättigter Carbonsäuren, deren Polymerisate mit Schwermetallionen Chelate bilden.

Alle bisher bekannt gewordenen Polymerisate des 8-Hydroxy-chinolins enthalten neben dem eigentlichen Chelatbildner zusätzliche Sauerstoff- und Stickstoffunktionen, die sich an der Komplexbildung beteiligen und damit die Selektivität der Metallionenaufnahme negativ beeinflussen können.

Die Darstellung polymerer Chelatbildner auf der Basis des 8-Hydroxy-chinolins, in denen ausschließlich diese Verbindung zur Komplexbildung beiträgt, könnte durch direkte Polymerisation eines Vinyl-8-hydroxy-chinolins möglich sein. Verschiedene 3-Vinyl-8-hydroxy-chinolin-Derivate, die in 2-Stellung des Chinolinrings Methyl- und in 4-Stellung Halogen- oder Phenoxysubstituiert sind, wurden von NAGAOKA (1961) beschrieben. Polymerisate dieser Vinylverbindungen sind nicht bekannt geworden.

Es schien günstiger zu sein, bei der Synthese polymerisierbarer

Vinyl-8-hydroxy-chinoline entweder vom 8-Hydroxy-chinolin selbst oder von leicht zugänglichen Derivaten dieser Verbindung auszugehen. Analog zu bekannten Darstellungsmethoden für Vinyl-chinoline oder aromatische Vinylverbindungen könnte die Vinylgruppe entweder am Pyridin- oder am Phenolteil des 8-Hydroxychinolins eingeführt werden. Für die Darstellung von 2- bzw. 4-Vinyl-Derivaten kamen die folgenden Methoden in betracht:

1. Kondensation von 8-Alkyloxy-2- bzw. -4-methyl-chinolin mit Formaldehyd zu 2- und 4-(2-Hydroxyäthyl)-8-alkyloxy-chinolin und anschließende Dehydratisierung dieser Zwischenstufen. Nach diesem Verfahren erhielten KÖNIGS (1899), BACHMAN und MICUCCI (1948) das entsprechende unsubstituierte 2-Vinyl-chinolin.

2. Aus den unter 1. genannten Ausgangsverbindungen könnten die Vinyl-Derivate über eine Mannich-Reaktion der Methyl-Verbindungen mit Formaldehyd und einem sekundären Amin durch Eliminierung des Amins aus den Mannich-Basen entstehen. ARDASHEV et al.(1968) stellten so 2-Vinyl-4-methyl-chinolin her.

3. Die Umsetzung der von BÜCHI et al.(1956) beschriebenen 2- und 4-Formyl-8-benzyloxy-chinoline mit Triphenyl-methyl-phosphonium-bromid nach Wittig.

4. Grignard-Reaktion der unter 3. genannten Aldehyde mit Methyl-magnesium-halogenid und anschließende Dehydratisierung der dabei entstandenen Carbinole.

8-Hydroxy-chinolin ist am Phenolring (in o- und p-Stellung zur Hydroxy-Gruppe) leicht durch elektrophile Agenzien substituierbar. Für die Darstellung von 5- oder 7-Vinyl-Derivaten des 8-Hydroxychinolins standen mehrere dafür geeignete Ausgangsverbindungen zur Verfügung.

5. Reaktion von 5- oder 7-Brom-chinolinen (mit geschützter 8-Hydroxy-Grüppe) mit Magnesium, Umsetzung mit Acetalde-

hyd und Dehydratisierung der Carbinole.

6. Grignard-Reaktion der 5- und 7-Formyl-8-alkyloxy-chinoline mit Methyl-magnesium-halogenid, Dehydratisierung der Carbinole.

7. α-Bromierung von 5-Äthyl-8-äthoxy-chinolin, Abspaltung von Bromwasserstoff.

8. Dehydrierung von 5-Äthyl-8-hydroxy- oder -äthoxy-chinolin.

9. Reduktion von 5-Acetyl-8-hydroxy-chinolin zum Carbinol und Dehydratisierung der reduzierten Verbindung.

Diese Aufstellung erschöpft die Möglichkeiten zur Synthese kernständiger Vinylgruppen am 8-Hydroxy-chinolin bzw. seinen Derivaten mit geschützter Phenolgruppe nicht; sie zeigt jedoch, daß die gesuchten Vinylverbindungen auf einem relativ kurzen Reaktionsweg hergestellt werden könnten.

Die Anwendungsmöglichkeit polymerer Vinyl-8-hydroxy-chinoline beschränkt sich nicht auf die Metallionenaufnahme. MANECKE und HAAKE (1968) gelang die Peptidsynthese an einem vernetzten Poly-(5-vinyl-8-hydroxy-chinaldin) (Harz IV; Abschnitt 5.2. dieser Arbeit) nach der Methode von JAKUBKE und VOIGT (1966).

CLAUS und HOWITZ beobachteten 1897 die Bildung eines äquimolaren Bromadduktes am 8-Äthoxy-chinolin; der entsprechende n-Propyläther nimmt nach PROFFT und BUCHMANN (1956) sogar 1.5 Mol Brom auf. Bei der Behandlung mit Schwefelsäure oder Alkali geben die Addukte das Brom wieder ab. - Die Bromaddukte des Dioxans und Pyridins werden präparativ als Bromierungsmittel verwendet (KOSOLAPOFF,1953; ROSENMUND und KUHENN,1923). Der Brom-Pyridin-Komplex ist stabil und läßt sich aus siedendem Eisessig umkristallisieren.

Diese Addukte wurden von zahlreichen Autoren untersucht. Es handelt sich dabei um charge-transfer-Komplexe, die sich zwischen molekularen Halogenen (Jod, Brom, Chlor) und organischen Mole-

külen mit freien Elektronenpaaren oder Aromaten ausbilden. Besonders stabile Komplexe entstehen mit Elektronenmangel-Aromaten wie Pyridin, Chinolin oder Acridin. Auch polymere Systeme wie Poly-(vinyl-pyridin) nehmen Brom auf (SLOUGH,1959).

Vernetzte, chemisch und mechanisch stabile Polymerisate, die eine zur Bromaufnahme befähigende Gruppierung enthalten und Brom aus wäßrigen Lösungen aufnehmen, sind technisch interessant. Sie könnten z.B. zur Anreicherung von Brom aus verdünnten Lösungen oder zur Aufnahme des Broms, das bei der Gewinnung durch Oxidation der Salzlösungen entsteht, verwendet werden.

2. Ziel der Arbeit

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten polymerisierbare Derivate des 8-Hydroxy-chinolins mit einer Vinylgruppe am Chinolinkern dargestellt werden. Mit Divinylbenzol sollten daraus mechanisch und chemisch stabile Copolymerisate synthetisiert werden, die sich

1. zur Bildung polymerer Komplexe mit Schwermetallionen und
2. zur reversiblen Aufnahme von molekularem Brom aus wäßrigen Lösungen

eigneten.

Die Polymeren sollten durch die Untersuchung ihrer Metallionen- bzw. Bromaufnahmefähigkeit charakterisiert werden.

Allgemeiner Teil

3. Die Monomeren

3.1. Ausgangsverbindungen

Für die Synthese von Vinyl-8-hydroxy-chinolinen waren vor allem diejenigen Ausgangsverbindungen interessant, die sich mit guten Ausbeuten aus leicht zugänglichen Substanzen herstellen ließen. Es war auch beabsichtigt, mehrere Vinylverbindungen mit unterschiedlichen Eigenschaften nach der gleichen Methode zu synthetisieren. Da bei 2- und 7-Vinyl-8-hydroxy-chinolinen eine sterische Beeinflussung der Komplexbildung in den daraus hergestellten Polymeren möglich war, wurde zunächst die Darstellung in 4- oder 5-Stellung substituierter Vinyl-chinoline versucht.

4-Methyl-8-hydroxy-chinolin (8-Hydroxy-lepidin) entsteht nach PHILLIPS et al.(1949) bei der Doebner-v.Miller-Kondensation von o-Aminophenol mit Butenon-(3). Es läßt sich als Benzyläther mit Selendioxid zu 4-Formyl-8-benzyloxy-chinolin oxidieren; in gleicher Weise entsteht das 2-Formyl-Derivat aus dem technisch hergestellten 2-Methyl-8-hydroxy-chinolin (8-Hydroxy-chinaldin) (BÜCHI et al.).

Bei der elektrophilen Substitution am 8-Hydroxy-chinolin ist die 5-Stellung meist bevorzugt (PHILLIPS, 1956). In einer Reimer-Tiemann-Synthese entsteht 5-Formyl-8-hydroxy-chinolin (CLEMO und HOWE) aus 8-Hydroxy-chinolin und Chloroform. MATSUMURA und ITO erhielten diese Verbindung bei der sauren Kondensation von 8-Hydroxy-chinolin mit Chloralhydrat und Behandlung des 5-(2.2.2-Trichloracetyl)-8-hydroxy-chinolins mit Natriummethylat.- Das 7-Formyl-8-hydroxy-chinolin erhielten FIEDLER (1964) sowie PRZYSTAL et al.(1967) aus dem Allyläther, der nach der Umlagerung und Isomerisierung einer Ozonspaltung unterworfen wurde.

Die obengenannten Aldehyde erwiesen sich teilweise als nicht einheitlich. Die Einführung von Schutzgruppen zur Blockierung der Phenolgruppe gelang nicht, so konnten die gesuchten 5-(1-Hydroxyäthyl)-chinoline nicht durch Grignard-Reaktion hergestellt werden. Dieses Carbinol entstand jedoch in glatter Reaktion bei der

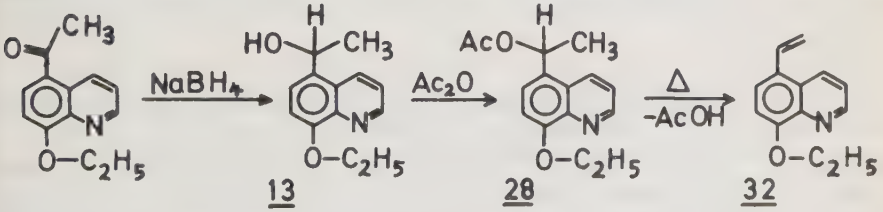
Reduktion von 5-Acetyl-8-äthoxy-chinolin mit Natriumborhydrid. Das 5-Acetyl-8-hydroxy-chinolin hatte MATSUMURA 1930 durch Friedel-Crafts-Reaktion von 8-Hydroxy-chinolin mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid in Nitrobenzol erhalten. ROSENMUND und KARST stellten daraus den Äthyläther her.

3.1.1. Reaktionsweg zur Darstellung substituierter 5-Vinyl-chinoline

Alle in dieser Arbeit beschriebenen 5-Vinyl-chinolin-Derivate (Tabelle 4; Seite 28) wurden aus den Acetylverbindungen (Tabelle 1; Seite 20) durch Reduktion mit Natriumborhydrid und Pyrolyse der dabei entstandenen Carbinole (Tabelle 2; Seite 24) bzw. deren Ester (Tabelle 3; Seite 25) hergestellt. Im folgenden werden die bei der Darstellung der Vinylverbindungen erhaltenen neuen Derivate des 8-Hydroxy-chinolins beschrieben.

Aus dem noch nicht bekannten 5-(1-Hydroxyäthyl)-8-äthoxy-chinolin (13) entstand mit Acetanhydrid der Ester (28). Daraus wurde die Vinylverbindung (32) bei der Dehydratisierung an einem Aluminiumoxid-Kontakt mit guter Ausbeute erhalten (Abb.1):

Abb.1



Carbinole mit einer 8-Alkyloxy-Gruppe ergaben bei der Pyrolyse ebenfalls die Vinylverbindungen; lediglich die Carbinole mit freier 8-Hydroxy-Gruppe mußten vor der Pyrolyse verestert werden.

Nach dem in Abbildung 1 angegebenen Schema ließen sich auch 5-Vinyl-chinolin-Derivate, die z.T. in 7-Stellung Brom- und/oder 2-Methyl-substituiert sind, herstellen.

3.2. Acetylierung des 8-Hydroxy-chinaldins

5-Acetyl-8-hydroxy-chinolin bildet wie seine Ausgangsverbindung in schwach saurer Lösung mit Al^{3+} voluminöse Chelate. MATSUMURA konnte die acetylierte Verbindung nach der Entfernung des Nitrobenzols aus der stark salzsauren Lösung als schwerlösliches Hydrochlorid abtrennen. Die freie amphotere Acetylverbindung fiel aus der neutralisierten wäßrigen Lösung des Hydrochlorids fast quantitativ aus. In reinerer Form fiel die Verbindung bei der Fällung aus alkalischer Lösung mit CO_2 aus (ROSENMUND und KARST).

Für die Darstellung selektiver Schwermetallionen-Austauscher sind diejenigen Liganden interessant, die mit bestimmten Metallionen keine Komplexe bilden. So ergibt das 2-Methyl-8-hydroxy-chinolin nach Untersuchungen von IRVING et al.(1949) im Gegensatz zum 8-Hydroxy-chinolin in acetatgepufferter Lösung mit Erdalkalien und Pb^{2+} keine Fällung. Wie bereits eingangs erwähnt wurde, entsteht auch mit Al^{3+} kein Chelat. Diese Eigenschaft beruht nach den genannten Autoren auf der sterischen Behinderung der Komplexbildung durch den Substituenten in 2-Stellung; der gleiche Effekt wird beim 9-Hydroxy-1.2.3.4-tetrahydro-acridin und beim 2-Phenyl-8-hydroxy-chinolin beobachtet (IRVING et al.)

Diese sterische Hinderung der Komplexbildung tritt jedoch beim 7-Methyl-8-hydroxy-chinolin nicht auf (IRVING et al.); erwartungsgemäß bildet auch das 4-Methyl-8-hydroxy-chinolin mit den oben genannten Kationen Chelate, die aufgrund des basizitätserhöhenden Einflusses der Methylgruppe auf das Stickstoffatom des Chinolins stabiler sind als die des 8-Hydroxy-chinolins. - In nichtwäßrigen Lösungsmitteln scheinen sich allerdings auch Aluminiumchelate des 8-Hydroxy-chinaldins bilden zu können (HORTON; SCHERER und FERNANDO).

Es war sehr wahrscheinlich, daß ein Polymerisat auf der Basis des 8-Hydroxy-chinaldins aus wäßrigen Lösungen im schwach sauren Gebiet Al^{3+}, Pb^{2+} und Erdalkalien nicht aufnehmen würde. Deshalb wurde die entsprechende Vinylverbindung hergestellt. Bereits die

Ausgangsverbindung, 5-Acetyl-8-hydroxy-chinaldin (1) war in der Literatur noch nicht beschrieben, obwohl sie offenbar von RUDOLPH und PHILLIPS(1966) nach der Methode von MATSUMURA hergestellt worden ist. Es wurden hier aber keine Daten mitgeteilt; die Verbindung wurde lediglich als Hydrazinderivat beschrieben.

3.2.1. Darstellung der 5-Acetylverbindung

Läßt man eine Lösung von 8-Hydroxy-chinaldin in Nitrobenzol mit Acetylchlorid und überschüssigem Aluminiumchlorid bei erhöhter Temperatur reagieren, so entsteht die 5-Acetylverbindung in etwa 70 proz. Ausbeute. Der Aluminiumkomplex wird mit Eis und Salzsäure zersetzt. Danach wird das Nitrobenzol mit Wasserdampf entfernt. Die stark salzsaure Lösung wird so weit eingeengt, bis nadelige Kristalle ausfallen. Aus der dunklen, viskosen Lösung wird dieses Reaktionsprodukt abgetrennt. Beim Nachwaschen mit verdünnter Salzsäure wandeln sich die Nadeln exotherm in eine feinkristalline Form um. Man erhält nach dem Umkristallisieren aus Wasser/Salzsäure ein Hydrochlorid-Hydrat von 1 mit 1.5 bis 2 Mol Kristallwasser. Die derben braunen Kristalle zeigen manchmal glimmerartige Spaltflächen. Bei der Vakuumsublimation entsteht das gelbe wasserfreie Hydrochlorid. Die Ausbeute an 1 liegt niedriger als die des 5-Acetyl-8-hydroxy-chinolins.

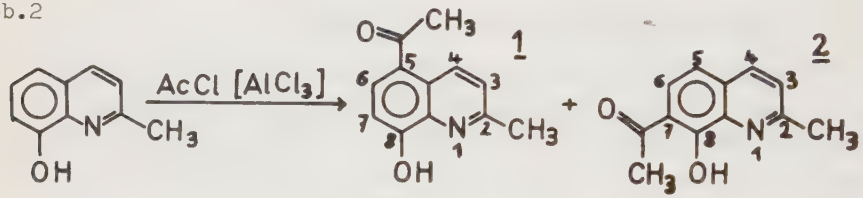
3.2.2. Isolierung von 7-Acetyl-8-hydroxy-chinolin

Die Acetylierung des 8-Hydroxy-chinolins und -chinaldins ist sowohl in 5- als auch in 7-Stellung möglich. Bei der Acetylierung des 8-Hydroxy-chinolins war jedoch die Bildung von Isomeren nicht beobachtet worden.

Da das 8-Hydroxy-chinaldin mit Al^{3+} keine Chelate bilden kann - das gleiche gilt auch für seine Derivate - mußte sich das bei der Friedel-Crafts-Reaktion (3.2.1.) gebildete 7-Acetyl-8-hydroxy-chinaldin (2) aus der neutralisierten Mutterlauge vom Al^{3+} abtrennen lassen. Um eine stärkere Ausfällung von Aluminiumhydroxid zu vermeiden, wurde die verdünnte Mutterlauge von 1

mit Natriumhydroxid- und -acetat-Lösung auf pH 4 gebracht. Es konnte angenommen werden, daß die Acetylverbindung bei diesem pH-Wert teilweise in der Neutralform vorlag und deshalb in Chloroform löslich war. Der dunkelgrün gefärbte Chloroform-Extrakt enthielt neben weiterem 1 auch die Verbindung 2 (Abb.2):

Abb.2



Die beiden Verbindungen ließen sich über ihre Hydrochlorid-Hydrate mechanisch trennen. 1 fiel in stark salzsaurer Lösung fast quantitativ in derben Kristallen aus. Das Hydrochlorid-Monohydrat von 2 entstand dagegen in Form feiner Nadeln, die sich beim Aufschlämmen der vorher abfiltrierten und getrockneten Hydrochloride mit Petroläther durch Dekantieren abtrennen ließen. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus HCl war die Substanz papierchromatographisch einheitlich.

Die freien Verbindungen 1 und 2 wurden mit CO_2 aus den alkalisch gemachten wäßrigen Lösungen der Hydrochloride ausgefällt. Beide Substanzen ließen sich gut aus höher siedendem Benzin umkristallisieren und durch Sublimation weiter reinigen. 1 war farblos, 2 stets grünlich gefärbt.Diese Grünfärbung wird möglicherweise durch ein dunkelblaues Oxidationsprodukt von 2 hervorgerufen, das sich bei den Reinigungsoperationen nicht vollständig abtrennen ließ. Unter dem Einfluß des Luftsauerstoffs färbte sich eine wäßrige alkalische Lösung von 2 rasch blau.

Die Ausbeuten an 2 lagen bei verschiedenen Ansätzen zwischen null und fünf Prozent.

In methanolischer Lösung zeigte 1 wie die meisten anderen Derivate des 8-Hydroxy-chinolins - u.a. 5-Acetyl-8-hydroxy-chinolin - mit Fe(III) Grünfärbung; der Fe(III)-Komplex von 2 war dagegen rot gefärbt. FIEDLER (1964) hatte am 7-Carboxy-8-hydroxy-chinaldin ebenfalls eine Rotfärbung beobachtet, während der Fe(III)-

Komplex der entsprechenden 5-Carbonsäure grün gefärbt war. Die Färbung der Eisenkomplexe der Verbindungen 1 und 2 läßt also schon einen Schluß auf die Strukturen zu, deren NMR-spektroskopische Aufklärung in Abschnitt 3.2.3. behandelt wird.

Im IR-Spektrum der Substanz 1 tritt die Carbonylschwingung der Acetylgruppe bei 1674 cm^{-1} (in CCl_4) auf. Im Spektrum von 2 erscheinen zwei starke Banden bei 1670 und 1637 cm^{-1} (in CCl_4); die Lage des zweiten Maximums entspräche etwa dem eines aromatischen Ketons mit benachbarter phenolischer Hydroxylgruppe. In KBr zeigt 2 ebenfalls zwei Maxima bei 1638 und 1622 cm^{-1}, das Na-Salz absorbiert bei 1631 cm^{-1}.

3.2.3. NMR-spektroskopische Strukturbestimmung der Acetyl-8-hydroxy-chinaldine

Die Annahme, daß es sich bei den Verbindungen 1 und 2 um die 5- bzw. 7-Acetyl-Derivate des 8-Hydroxy-chinaldins handelt, wurde durch die NMR-Spektren bestätigt.

Die vier Kernprotonen in 1 (Abb. 2) bilden zwei AX-Systeme; die Protonen am C-3 und C-4 erscheinen bei τ = 2.55 und 0.52 (J=9 Hz), diejenigen am C-6 und C-7 bei τ = 1.89 und 2.89 (J = 8 Hz). Grundlage für diese Zuordnung ist die Beobachtung, daß eine Acetylgruppe in 5-Stellung des Chinolinrings das Signal des Protons am C-4 um ca. 1.5 ppm nach niedrigerem Feld verschiebt (Vergleich der Spektren von 8-Hydroxy-chinolin mit 5-Acetyl-8-hydroxy-chinolin, bzw. Chinolin (BRÜGEL)). Weiterhin darf angenommen werden, daß als Folge des von der Carbonylgruppe ausgehenden Anisotropieeffektes auch das Proton am C-6 bei niedrigerem Feld erscheint als das Proton am C-7. Damit ist die 5-Acetyl-Substitution bei 1 sehr wahrscheinlich.

Erwartungsgemäß bilden die Aromatenprotonen in 2 ebenfalls zwei AX-Systeme mit τ = 2.03 und 2.62 (J = 8.5 Hz) sowie τ = 2.30 und 2.83 ppm (J = 9 Hz). Die einzelnen Signale gehören in der angegebenen Reihenfolge zu den Protonen der C-Atome 4 und 3 sowie 6 und 5. Das Signal des C-4-Protons erscheint wie im

8-Hydroxy-chinolin bei höherem Feld als bei 1 , da die 5-Stellun jetzt unsubstituiert ist. Außerdem spricht die Tatsache, daß sic unter gleichen Bedingungen nur 1 , nicht dagegen 2 veräthern läßt, für die angenommene Struktur, weil nur in 2 eine sterische Hinderung dieser Reaktion möglich ist.

Die Singuletts der Methylgruppen von 1 fallen zusammen und erscheinen bei τ = 7.29 , diejenigen von 2 treten getrennt bei τ = 7.22 und 7.29 ppm auf.

3.3. Darstellung und Untersuchung von 7-Brom-8-hydroxy-5-acetyl-chinolin und -chinaldin

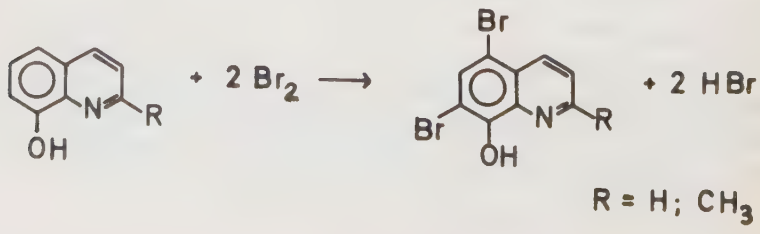
BERG und KÜSTENMACHER wiesen darauf hin, daß 5.7-Dibrom-8-hydroxy-chinolin mit Cu^{2+} auch in stärker sauren Lösungen noch ein schwer lösliches Chelat bildet, wobei störende Metalle wie Titan und Eisen durch Zusatz geeigneter Komplexbildner in Lösung gehalten werden können. Cu kann also mit diesem Reagenz von anderen Metallen abgetrennt werden.

Da die Komplexbeständigkeit der Chelate des 8-Hydroxy-chinolins und seiner Derivate meist auch deren Löslichkeit entspricht, schien es interessant, den Einfluß der Kernbromierung auf die Selektivität der Metallionenaufnahme an den entsprechenden Polymerisaten zu untersuchen.

3.3.1. Kernbromierung

8-Hydroxy-chinolin und -chinaldin werden durch Brom quantitativ in 5- und 7-Stellung dibromiert (BERG[1]; SENN);(Abb.3

Abb.3



Bei der Bromierung in saurer Lösung kann die Brommenge genau dosiert werden, wenn man eingestellte Kaliumbromat-Lösung in Gegenwart eines Bromid-Überschusses einsetzt:

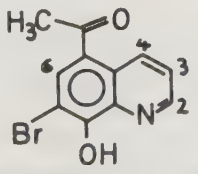
$$BrO_3^- + 5\,Br^- + 6\,H^+ \longrightarrow 3\,Br_2 + 3\,H_2O$$

Dieses Verfahren (BERG[2]) gestattet die maßanalytische Bestimmung des 8-Hydroxy-chinolins und aller damit fällbaren Metallionen. Das dabei entstehende 5.7-Dibrom-8-hydroxy-chinolin ist in Säuren schwer löslich und fällt kurz nach der Bromzugabe aus.

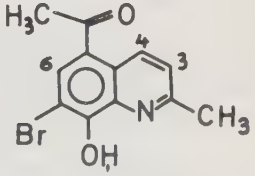
Bei der Bromierung von 5-Acetyl-8-hydroxy-chinolin und 1 konnte eine Monosubstitution in 7-Stellung erwartet werden. Die in verdünnter Bromwasserstoffsäure gelösten Substanzen wurden mit der entsprechenden Menge einer $KBrO_3$ - KBr - Lösung versetzt. Dann wurde weiteres HBr dazugegeben. Die schnell ausfallenden Bromierungsprodukte enthielten teilweise noch Ausgangsverbindung, beim Umkristallisieren aus Äthanol ließen sich die darin relativ schwer löslichen Verbindungen 7-Brom-8-hydroxy-5-acetyl-chinolin (3) bzw. -chinaldin (4) davon abtrennen.

Wie die Dibrom-Verbindungen waren auch 3 und 4 in verdünnten Säuren schwer löslich. Die mit konzentrierten Mineralsäuren gebildeten Chinolinium-salze hydrolysierten beim Verdünnen mit Wasser sofort. Im Unterschied zu den fast farblosen Dibrom-Verbindungen zeigte 3 eine hellrote und 4 eine intensiv gelbe Farbe. Die für 3 und 4 angenommene Bromsubstitution in 7-Stellung wurde durch die NMR-Spektren bestätigt.

Abb.4



3



4

Die Kernprotonen am C-2 , C-4 und C-3 in 3 (Abb. 4) bilden ein AMX-System. Aufgrund der auftretenden chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten lassen sich die Signale bei τ = 0.49 (J = 9 bzw. 1.6 Hz), τ = 1.18 (J = 4 bzw. 1.6 Hz) und τ = 2.43 (J = 8.5 bzw. 4 Hz) eindeutig zuordnen. Die beobachteten Signale stimmen in ihrer Lage und den Kopplungskonstanten annähernd mit denjenigen der entsprechenden Protonen des 5-Acetyl-8-hydroxychinolins überein (τ = 0.49 (J = 9 bzw. 1.6 Hz), τ = 1.27 (J = 4 bzw. 1.6 Hz) und τ = 2.50 (J = 9 bzw. 4 Hz)). Hier treten weiterhin die Signale der Kernprotonen am C-6 und C-7 bei τ = 1.92 (d,J = 8 Hz) und τ = 2.93 (d,J = 8.5 Hz) auf. Das C-6-Proton erscheint wegen der benachbarten Acetylgruppe bei niedrigerem Feld als das Proton am C-7 . Da in 3 lediglich ein Singulett bei τ = 1.77 auftritt (C-6), muß Position 7 bromsubstituiert sein. Die Methylprotonen erscheinen bei τ = 7.31 ppm.

In 4 bilden die C-3- und C-4-Protonen ein AX-System mit τ = 2.58 und τ = 0.68 (J = 9 Hz). Ein Singulett bei τ = 1.85 entspricht dem Proton am C-6 . Die Methylprotonen der Verbindung erscheinen bei τ = 7.28 und 7.33 ppm.

3.4. Schutz der phenolischen Hydroxylgruppen

Im Gegensatz zum 5-(1-Hydroxyäthyl)-8-äthoxy-chinolin entstanden bei der Pyrolyse von Carbinolen mit freier 8-Hydroxygruppe keine Vinylverbindungen. Für die Synthese der Vinylverbindungen mußte deshalb die 8-Hydroxy-Gruppe geschützt werden. Zur Darstellung chelatbildender Austauscherharze mußte sich diese Schutzgruppe entweder quantitativ vom Polymeren oder von der Vinylverbindung so abspalten lassen, daß die Vinylgruppe nicht verändert wurde.

Versuche mit Trimethylchlorsilan führten jedoch nur zu unlöslichen, salzartigen Produkten, und Phenolester erwiesen sich als sehr hydrolyseempfindlich.

Einen Teil der gestellten Aufgaben, nämlich die Bromaufnahme aus wäßrigen Lösungen, konnten die Äthyläther erfüllen. Da diese

Ätherbindung jedoch sehr stabil ist, konnte eine quantitative Abspaltung der Äthylgruppe am Harz nicht erwartet werden. Damit eignen sich diese Polymerisate nicht zur Metallionenaufnahme.

Nach Beobachtungen von CLAUS und HOWITZ bildet sich bei der Darstellung von 5-Brom-8-äthoxy-chinolin intermediär ein Bromadditionsprodukt, das PROFFT und BUCHMANN als N.N-Dibrom-5-brom-8-äthoxy-chinolin beschrieben. In alkalischer Lösung oder mit Schwefelsäure lassen sich daraus zwei Äquivalente Brom wieder entfernen.Die zuletzt genannten Autoren beobachteten beim 8-n-Propyloxy-chinolin die Aufnahme von 3 Val reversibel austauschbaren Broms. SLOUGH und UBBELOHDE beschrieben sogar einen Komplex des Acridins mit Brom der Zusammensetzung $(Br_2)_{4.9}$ - $C_{13}H_9N$, in dem sich aus räumlichen Gründen nicht alle Bromatome in unmittelbarer Nähe des Ringstickstoffs befinden können.

Möglicherweise besteht hier ein Zusammenhang zwischen der Molekülgröße des Aromaten und seiner Bromaufnahme. Es handelt sich bei diesen Addukten um "charge-transfer-Komplexe zwischen dem Aromaten und den unbesetzten, antibindenden $p\sigma^*$-Orbitalen des Brommoleküls, wobei das Stickstoffatom den Donorcharakter des Aromaten verstärkt"(SLOUGH). Der charge-transfer-Charakter dieser Komplexe ist durch einen typischen Absorptionsbereich im UV-Spektrum gekennzeichnet und wurde von SLOUGH auch an Bromaddukten des Polv-(vinyl-pyridins) beobachtet.

Bei der Einwirkung von Brom auf die schwefel- oder bromwasserstoffsauren Lösungen von 5-Acetyl-8-äthoxy-chinolin und -chinaldin fielen feinkristalline, gelborange gefärbte Addukte aus, die sich innerhalb weniger Tage unter HBr-Entwicklung zersetzten. Die Instabilität erklärt sich aus der leichten Substituierbarkeit der Methylwasserstoff-Atome in Nachbarschaft zur Carbonylgruppe (z.B. Bildung von Phenacylbromid aus Acetophenon und Brom in Eisessig bei Raumtemperatur). Auch bei dem zunächst rotorange gefärbten Bromaddukt des 2.3-Dimethyl-chinoxalins wurde nach einiger Zeit Entfärbung beobachtet: die „aktivierten" Methylgruppen wirken sich demnach durch Reaktion mit dem Brom

des Adduktes negativ auf die Beständigkeit dieser Komplexe aus.

Am unsubstituierten 8-Äthoxy-chinolin wurde auch nach längerem Stehen bei Raumtemperatur keine Zersetzung des Bromkomplexes festgestellt. Wurde dagegen eine geringe Menge Aceton dazugegeben, zersetzte sich das Addukt unter Bildung tränenreizender Produkte (Bromaceton). In Gegenwart geringer Mengen Säure entfärbte sich der Bromkomplex relativ schnell. Daher war zu erwarten, daß sich auch Bromaddukte von Polymeren, z.B. Poly-(vinyl-8-äthoxy-chinolin) mit Aceton regenerieren ließen.

3.4.1. Darstellung von 8-Äthoxy-chinolin-Derivaten

ROSENMUND und KARST hatten den Äthyläther des 5-Acetyl-8-hydroxy-chinolins durch die Umsetzung dieser Verbindung mit Äthyljodid in alkalischer äthanolischer Lösung erhalten. In der gleichen Weise ließ sich auch 1 verätheren (5). Die bromierten Verbindungen 3 und 4 wurden mit Diäthylsulfat in einer alkalischen Wasser/Dioxan-Lösung umgesetzt. 7-Brom-8-äthoxy-5-acetyl-chinolin (6) entstand nur in niedrigen Ausbeuten. Das farblose 6 wurde durch Vakuum-Destillation von den dunkel gefärbten Nebenprodukten abgetrennt, die sich dabei stark zersetzten. Aus 4 entstand der Äthyläther (7) in besserer Ausbeute als aus 3.

Nachdem aus den Reaktionsprodukten die Lösungsmittel i.Vak. entfernt waren, blieben die entstandenen Äther meist als dunkel gefärbte Öle zuück. Sie wurden aus der wäßrig-alkalischen Lösung mit Chloroform extrahiert. Der Rückstand des Chloroform-Extraktes, der die Äther enthielt, ließ sich durch Umkristallisieren aus höher siedendem Benzin und Filtrieren über neutrales Aluminiumoxid reinigen. Die Äther waren danach farblos oder nur noch gelblich gefärbt. Die am Aluminiumoxid adsorbierten Beimengungen bestanden hauptsächlich aus rot und grün gefärbten Produkten.

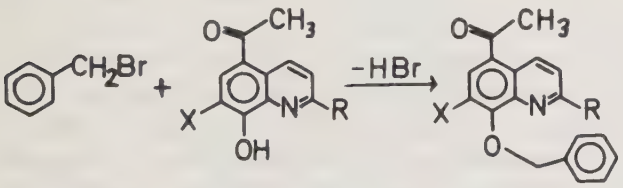
3.4.2. Darstellung von 8-Benzyloxy-chinolin-Derivaten

Die Benzyläther des 8-Hydroxy-chinaldins und -lepidins lassen sich schon durch heiße, halbkonzentrierte Salzsäure quan-

titativ desalkylieren (BÜCHI et al.). Der entstandene Benzylalkohol destilliert ab oder wird mit Wasserdampf entfernt. In alkalischer Lösung sind die Benzyloxy-chinoline dagegen stabil. Es konnte daher angenommen werden, daß die Benzyläther der 5-Acetyl-8-hydroxy-chinoline in alkalischer Lösung glatt zu den Carbinolen reduziert werden könnten. Es wurde weiterhin erwartet, daß die Debenzylierung auch am Polymeren durchgeführt werden könnte.

Analog der von BÜCHI et al. angegebenen Vorschrift zur Darstellung der Benzyläther ließen sich auch 5-Acetyl-8-hydroxy-chinolin sowie 1 und 4 mit Benzylbromid verätherm (8; 9; 10; Abb.5). Aus der Umsetzung mit 3 entstand kein Benzyläther.

Abb.5



8 R = X = H

9 R=CH_3; X=H

10 R=CH_3; X=Br

Um eine stärkere Hydrolyse des Benzylbromids oder eine Ausfällung der Alkalisalze der Ausgangsverbindungen zu vermeiden, wurde die Verätherung nur mit einem geringen Alkaliüberschuß durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen wurden z.T. als Alkalisalze vorgelegt und gelöst. Das benötigte Alkali wurde als wäßrige Lösung zugleich mit dem Benzylbromid in die Reaktionslösung eingetropft.

Wenn bei der Benzylierung nur ein geringer Überschuß an Benzylbromid eingesetzt wurde, konnte der Äther nach dem Abziehen des Äthanols aus der wäßrig-alkalischen Phase zusammen mit geringen Mengen des in einer Nebenreaktion gebildeten Benzylalkohols mit Chloroform extrahiert werden. Die gut kristallisierenden Benzyläther schieden sich meist sofort nach der Zugabe von wenig Diäthyläther aus dem öligen Rückstand des Chloroform-Extraktes ab.

Der Benzylalkohol wurde aus den Reaktionsprodukten durch Nachwaschen mit wenig Äther entfernt. Eine Destillation der Rohprodukte war nicht erforderlich. Die Benzyläther wurden in dieser Form weiterverarbeitet oder wie die Äthyläther gereinigt.

Alle aus Benzin umkristallisierten und über Aluminiumoxid filtrierten Äthyl- und Benzyläther waren danach dünnschichtchromatographisch einheitlich. Die Phenolreaktion mit $FeCl_3$ war in allen Fällen negativ.

Die bei den Verätherungen nicht umgesetzten Ausgangsverbindungen wurden aus den extrahierten alkalischen Lösungen mit Essigsäure ausgefällt und über ihre Hydrochloride gereinigt. Sie konnten für die gleiche Reaktion wiederverwendet werden.

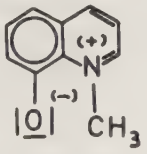
2 ließ sich nicht veräthern. Wenn man davon ausgeht, daß die bei den Verätherungsreaktionen eingesetzten 5-Acetyl-8-hydroxychinolin-Verbindungen geringe Mengen der isomeren 7-Acetyl-Verbindungen enthalten, müßten sich diese in den Mutterlaugen anreichern und unter geeigneten Bedingungen (quantitative Verätherung der 5-Acetyl-Verbindungen) isolieren lassen. Aufgrund dieser Tatsache ist jedoch auch anzunehmen, daß die 8-Alkyläther isomerenfreie Derivate des 5-Acetyl-chinolins sind. Damit wären auch die daraus hergestellten Vinylverbindungen einheitlich in 5-Stellung vinylsubstituiert.

3.4.3. N-Alkylierungsprodukte

Bei den Umsetzungen von 8-Hydroxy-chinolin-Derivaten mit Alkylhalogeniden oder Dialkylsulfaten wurde stets eine zunehmende Rot- oder Braunfärbung des Reaktionsgemisches beobachtet. Nach der Extraktion der Phenoläther mit Chloroform enthielten die wäßrigen Phasen unterschiedliche Mengen gefärbter Produkte. Diese waren in Chloroform meist weniger gut löslich; sie verursachten jedoch eine intensive Färbung dieses Lösungsmittels auch in geringen Konzentrationen.

Aus den wäßrigen Mutterlaugen der Umsetzungen von 5-Acetyl-

8-hydroxy-chinolin sowie dessen 7-Brom-Derivat (3) und Äthyljodid bzw. Diäthylsulfat wurden rote, gut kristallisierende Substanzen (11; 12)(Tab.1) isoliert, deren Schmelzpunkte wesentlich höher lagen als die der 8-Äthoxy-Verbindungen. Sie waren in Wasser und in Äthanol relativ gut löslich, enthielten weder Jod noch Schwefel, und die massenspektroskopisch ermittelten Molekulargewichte stimmten mit denen der Äthyläther überein. Danach konnte es sich hierbei nur um die N-Alkylierungsprodukte handeln, die in der Betain-Form vorliegen. H. und M. SCHENKEL-RUDIN hatten nachgewiesen, daß das rote Reaktionsprodukt aus 8-Hydroxy-chinolin und Diazomethan die N-Methyl-Verbindung ist und als Zwitterion auftritt:



Aus den 8-Hydroxy-chinaldin-Derivaten entstanden nur geringe Mengen der Quaternierungsprodukte. Wahrscheinlich behindert die 2-Methylgruppe die N-Alkylierung. Dagegen wurde die Entstehung dieser Verbindungen durch einen 7-Brom-Substituenten begünstigt, der wiederum die Ätherbildung behinderte.

In Tabelle 1, Seite 20, sind die im vorhergehenden Teil der Arbeit beschriebenen neuen Acetylderivate des 8-Hydroxy-chinolins zusammengefaßt.

3.5. Reduktion der 5-Acetyl-chinolin-Derivate

Natriumborhydrid ist als wasserlösliches, Carbonyl-selektives Reduktionsmittel bekannt geworden (SCHENKER). Aus Ketonen entstehen die sekundären Alkohole (Carbinole). Dieses Reduktionsmittel hat gegenüber komplexen Aluminiumhydriden, mit denen Reduktionen der gleichen Art nur in inerten Lösungsmitteln möglich sind, den Vorteil, daß auch Acetylverbindungen mit nicht verätherter Phenolgruppe, die sich in inerten Lösungsmitteln

Tabelle 1 Acetyl-Derivate

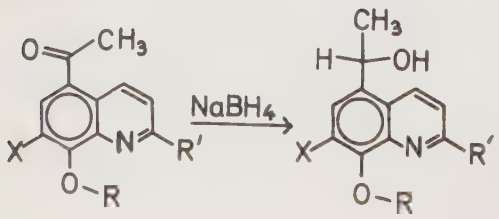
Substanz Nr.	Substituenten in Stellung					$\tilde{\nu}_{C=O}$ (cm^{-1})
	1	2	5	7	8	
1	-	$-CH_3$	$-CO-CH_3$	-H	-OH	1674
2	-	$-CH_3$	-H	$-CO-CH_3$	-OH	1622; 1638
3	-	-H	$-CO-CH_3$	-Br	-OH	1665
4	-	$-CH_3$	"	-Br	-OH	1644
5	-	$-CH_3$	"	-H	$-O-C_2H_5$	1666
6	-	-H	"	-Br	"	1672
7	-	$-CH_3$	"	-Br	"	1673
8	-	-H	"	-H	$-O-CH_2-C_6H_5$	1657
9	-	$-CH_3$	"	-H	" "	1662
10	-	$-CH_3$	"	-Br	" "	1671
11	$-C_2H_5$	-H	"	-H	$-O^{(-)}$	1630
12	"	-H	"	-Br	$-O^{(-)}$	1640

nur schlecht lösen, sich gut reduzieren lassen.

3.5.1. 8-Alkyloxy-5-(1-hydroxyäthyl)-chinolin-Derivate

Die verätherten Acetylverbindungen wurden mit Natriumborhydrid in schwach alkalischer wäßriger Dioxanlösung reduzier

Abb.6



R = H; C_2H_5; $CH_2-C_6H_5$

R' = H; CH_3

X = H; Br

Die wäßrige Lösung des Reduktionsmittels wurde in die erwärmte Reaktionslösung eingetropft. Da sich das Natriumborhydrid in der Wärme schnell zersetzt, wurde es in einem größeren Überschuß zugegeben. Nach ca. zwei Stunden war die Reaktion beendet; der Borsäure-Komplex wurde mit verdünnter Säure zersetzt, in der Kälte wurde die Benzylgruppe dabei nicht angegriffen. Die aus den wieder alkalisch gemachten Lösungen mit Chloroform extrahierten Carbinole enthielten nach dünnschichtchromatographischen Untersuchungen keine Acetylverbindungen mehr.

Die Reduktion der Acetylverbindungen war auch beim Vergleich der IR-Spektren deutlich zu erkennen: Die in Tabelle 1 angegebenen charakteristischen Absorptionsmaxima der Carbonylschwingungen verschwanden nach der Reduktion erwartungsgemäß völlig. Ein Vergleich der IR-Spektren von 5-Acetyl-8-äthoxy-chinaldin mit seinem Reduktionsprodukt zeigt das auch für die anderen Reduktionen typische Bild (Abb. 7).

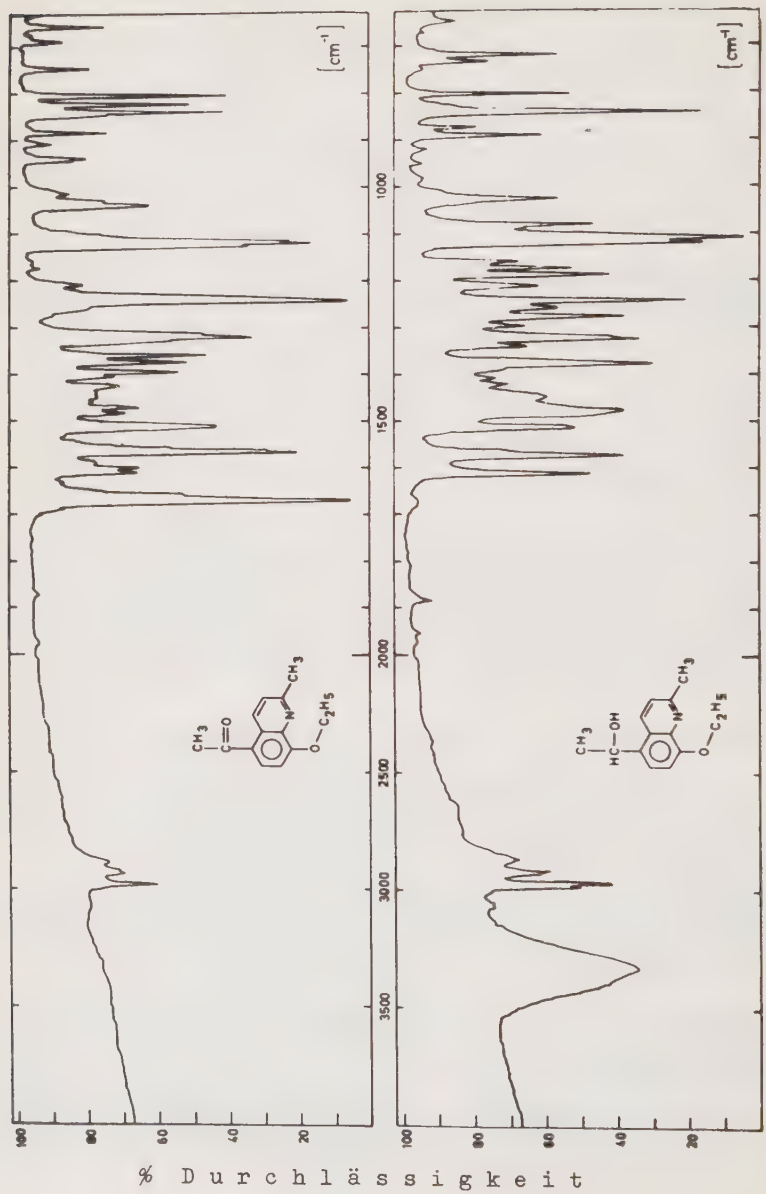
Aus den Acetylverbindungen wurden die in Tabelle 2 aufgeführten Hydroxyäthylverbindungen erhalten. Substanz 13 war sehr hygroskopisch; die ölige, wasserfreie Form kristallisierte beim Zutritt von Feuchtigkeit sofort als Monohydrat aus. Dieses ließ sich i.Vak. über Phosphorpentoxid wieder entwässern.

3.5.2. Reduktion der 5-Acetyl-8-hydroxy-chinolin-Derivate

Die 2-Methyl-substituierten Verbindungen 1 und 4 konnten wie die entsprechenden 8-Alkyloxy-Verbindungen in Dioxan/Wasser reduziert werden; die Carbinole (20; 21) bildeten sich auch bei der Reduktion mit Natriumborhydrid im alkalisch-wäßrigen Medium. Sie unterschieden sich in ihrer Löslichkeit und den Schmelzpunkten nicht wesentlich von den Ausgangsverbindungen.

Demgegenüber entstanden unter den gleichen Bedingungen aus 5-Acetyl-8-hydroxy-chinolin und seinem 7-Brom-Derivat hauptsächlich relativ hoch schmelzende, in Chloroform, Aceton und Äthanol fast unlösliche Produkte. Die gesuchten Carbinole (22; 23) liessen sich aus dem Gemisch mit Äthanol abtrennen. Ihre Schmelz-

Abb.7 IR-Spektren von 5-Acetyl-8-äthoxy-chinaldin und 5-(1-Hydroxyäthyl)-8-äthoxy-chinaldin (in KBr)



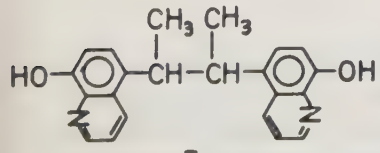
punkte lagen bei 108° und 138°, die der höher schmelzenden Substanzen (24; 25) dagegen bei 214° und 256°. 22 und 23 entstanden in wechselnden, niedrigen Ausbeuten.

Die massenspektrometrische Molekulargewichtsbestimmung ergab für 24 bzw. 25 die Werte 344 bzw. 423 g/Mol. Offenbar ist in beiden Fällen eine Kondensation zweier Moleküle der Ausgangsverbindung eingetreten, bei 25 unter Verlust eines Bromatoms. Dieser Bromverlust läßt sich sowohl aus dem Bromgehalt der Verbindung als auch aus dem Massenspektrum eindeutig erkennen. Aus den Massenspektren können auch die Summenformeln ($C_{22}H_{20}N_2O_2$ für 24 und $C_{22}H_{19}BrN_2O_2$ für 25) abgeleitet werden.

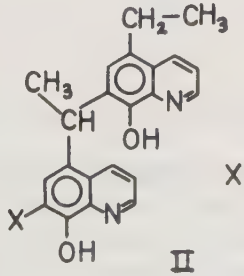
Einer symmetrischen Struktur von 24 (Abb.8,I) widerspricht der Befund des NMR-Spektrums, nach dem sich die Methylgruppen in unterschiedlicher Umgebung befinden. Auch bei 25 ist ein asymmetrischer Aufbau anzunehmen, was sowohl aus dem NMR- als auch dem Massenspektrum zu erkennen ist.

Beide Substanzen bilden in schwach saurer Lösung mit Cu^{2+} Chelate. Der Cu-Gehalt des Chelates mit 24 betrug 13.8 Gew.-%. Der theoretische Cu-Gehalt eines Diaquo-Cu-Chelates eines Komplexbildners der Struktur I oder II (Abb.8) läge bei 14.3 %. Damit kann angenommen werden, daß bei der Reaktion, die zur Bildung von 24 (bzw. 25) führte, keine Verätherung einer phenolischen OH-Gruppe eingetreten ist. Eine entsprechende Kondensation bei der Reduktion der 2-Methyl-substituierten 5-Acetyl-8-hydroxy--chinoline wurde nicht beobachtet.

Abb.8



I



X = H; Br

II

Ein Beweis für die angenommene Struktur II konnte nicht erbracht

werden. Sie erklärt z.B. nicht die Entstehung einer Äthylgruppe oder das Ausbleiben der Kondensationsreaktion bei der Reduktion der 2-Methyl-substituierten Acetylverbindungen.

In Tabelle 2 sind die durch Reduktion aus den Acetylverbindungen erhaltenen substituierten 5-(1-Hydroxyäthyl)-chinoline zusammengefaßt.

Tabelle 2 Carbinole

Substanz Nr.	Substituenten in Stellung			
	2	5	7	8
13	-H	$-CHOH-CH_3$	-H	$-O-C_2H_5$
14	$-CH_3$	"	-H	"
15	-H	"	-Br	"
16	$-CH_3$	"	-Br	"
17	-H	"	-H	$-O-CH_2-C_6H_5$
18	$-CH_3$	"	-H	"
19	$-CH_3$	"	-Br	"
20	$-CH_3$	"	-H	-OH
21	$-CH_3$	"	-Br	-OH
22	-H	"	-H	-OH
23	-H	"	-Br	-OH

3.6. Veresterung mit Acetanhydrid

Pyrolyseversuche an 5-(1-Hydroxyäthyl)-8-hydroxy-chinolinen hatten ergeben, daß hier im Gegensatz zu den Carbinolen mit geschützter Phenolgruppe keine Vinylverbindungen entstanden. Wurden dagegen die veresterten Verbindungen eingesetzt, konnten die gesuchten Vinylderivate aus den Pyrolysaten isoliert werden.

Bei der Behandlung von 22 und 23 mit siedendem Acetanhydrid entstanden die Di-ester (26; 27)(Tabelle 3). Während der Reaktion wurde die entstehende Essigsäure über eine Kolonne abdestilliert. Auch 13 ließ sich nach dieser Methode verestern (28). Im Gegensatz zu 28, das nur an der sekundären Hydroxylgruppe verestert war, waren 26 und 27 sehr hydrolyseempfindlich. Die Verbindungen spalteten nach einiger Zeit Essigsäure ab und zeigten mit Fe(III) eine positive Phenolreaktion.

Tabelle 3 Essigsäureester

Substanz Nr.	Substituenten in Stellung			
	2	5	7	8
26	-H	CH_3-CH(O-CO-CH_3)-	-H	-O-CO-CH_3
27	-H	"	-Br	"
28	-H	"	-H	-O-C_2H_5

Alle Versuche, auch die 2-Methyl-substituierten Carbinole mit freier 8-Hydroxy-Gruppe mit Acetanhydrid in die Ester zu überführen, gelangen nicht. Es entstanden rot gefärbte ölige Produkte, aus denen die Di-ester nicht isoliert werden konnten. Es ist anzunehmen, daß bei den Umsetzungen partiell die 2-Methyl-Gruppen acetyliert wurden.

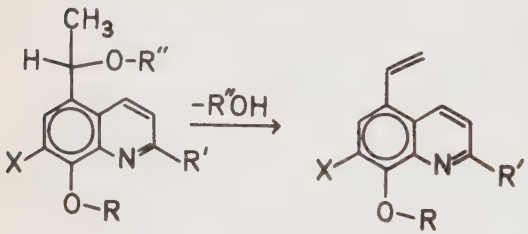
Die Darstellung einheitlicher Ester der 5-(1-Hydroxyäthyl)-8-hydroxy-chinaldin-Derivate war durch die Bildung der Nebenprodukte nicht möglich, so daß die entsprechenden Vinylverbindungen nicht erhalten werden konnten.

3.7. Darstellung von 5-Vinyl-chinolin-Derivaten durch Pyrolyse

Bei der Synthese aromatischer Vinylverbindungen geht man oft von den Estern aus, die sich unter schonenderen Bedingungen in die Vinylverbindungen überführen lassen als die entsprechenden Alkohole.

Der Ester 28 ließ sich an einem sauren Aluminiumoxid (AGS)-Kontakt bei 210° in der Gasphase in die Vinylverbindung (32) überführen. Es stellte sich jedoch heraus, daß auch die Carbinole mit geschützter 8-Hydroxy-Gruppe, die i.Vak. sublimierbar waren, unter den gleichen Bedingungen zu den Vinylverbindungen dehydratisiert wurden:

Abb.9



R = $-C_2H_5$;
= $-CH_2-C_6H_5$;
= $-CO-CH_3$.

R' = -H; $-CH_3$.

R'' = -H; $-CO-CH_3$

X = -H; -Br.

Dadurch waren auch die 2-Methyl-substituierten 5-Vinyl-chinolin-Derivate zugänglich.

Die besten Ergebnisse wurden bei der Pyrolyse der Äthyläther erzielt. Hier verdampften 2 g Substanz in zwanzig bis dreißig Minuten vollständig. Mit dem gleichen Kontakt konnten pro Tag ca. 40 g Ausgangssubstanz pyrolysiert werden. Die Ausbeuten lagen hier bei 90 %.

Die Benzyläther benötigten für die gleiche zu verdampfende Menge Carbinol etwa die vierfache Zeit der Äthyläther. Dabei auftretende Zersetzungsprodukte mußten aus dem Pyrolyserohr entfernt werden, da sie die Zersetzung des frisch zugegebenen Carbinols beschleunigten. Die Vinylverbindungen entstanden deshalb mit geringeren Ausbeuten. Aus 19 konnte eine Vinylverbindung nicht erhalten werden; bei der Pyrolyse zersetzte sich diese Substanz am Kontakt, und es entstanden u.a. Spuren von Benzylbromid.

Die Ester 26 und 27 ließen sich ebenfalls gut pyrolysieren, die entstandene Essigsäure störte nicht (Salzbildung mit dem Chinolin-Stickstoff wurde nicht beobachtet). Im Pyrolysat von 26

wurde eine Substanz gefunden, die nach dem IR-Spektrum 5-Vinyl--8-acetoxy-chinolin sein konnte (29). Bei 1767 cm^{-1} trat eine Absorption der Carbonylschwingung auf; die Absorption der C-C-Doppelbindung der Vinylgruppe ließ sich dagegen nicht eindeutig zuordnen, da bereits in der Ausgangsverbindung in diesem Bereich mehrere Absorptionsbanden auftraten. Das aus 29 nach der Abspaltung der Estergruppe (Behandlung mit wäßrigem Alkali) isolierte Produkt konnte aber trotz seiner mangelnden Polymerisierbarkeit anhand seines NMR-Spektrums als Vinylverbindung identifiziert werden (τ - Werte der Vinylprotonen in Tabelle 5; 30).

Aus 27 entstand in geringer Ausbeute direkt die Vinylverbindung mit freier 8-Hydroxy-Gruppe (31).

Die Verweilzeit der Verbindungen im Kontakt konnte aus der Wanderungsgeschwindigkeit einer gelben Zone zu Beginn der Pyrolyse im zuerst farblosen Aluminiumoxid auf 2 bis 3 Minuten abgeschätzt werden. Die Pyrolysate waren meist farblos und kristallisierten in der Vorlage aus.

3.7.1. Reinigung und Eigenschaften der 5-Vinyl-chinolin-Derivate

Die rohen Pyrolysate wurden mit Aceton aus der Vorlage gelöst und dann aus Benzin oder Petroläther umkristallisiert. Polymere Anteile und geringe Mengen an 8-Hydroxy-Verbindungen, die in allen Pyrolysaten durch die positive Phenolreaktion mit Fe(III) nachzuweisen waren, wurden beim Filtrieren der heißen Lösungen über neutrales Aluminiumoxid quantitativ abgetrennt.

Die Vinylverbindungen sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Mit Ausnahme von 31 waren die Vinylverbindungen farblos. Sie waren in der Kälte gut haltbar. Bei Raumtemperatur polymerisierten 34 und 35 innerhalb weniger Wochen, wobei die äußere Kristallform der monomeren Ausgangsverbindung erhalten blieb. Beim Erhitzen über ihre Schmelzpunkte entstanden aus den verätherten Vinylverbindungen farblose (33 - 37) oder schwach gefärbte (32), glasartig harte Homopolymerisate. Diese lösten sich

Tabelle 4 5-Vinyl-chinolin-Derivate

Substanz Nr.	Substituenten in Stellung				Schmp. (°C)
	2	5	7	8	
29	-H	$-CH=CH_2$	-H	$-O-CO-CH_3$	/
30	-H	"	-H	-OH	89
31	-H	"	-Br	-OH	155
32	-H	"	-H	$-O-C_2H_5$	89
33	$-CH_3$	"	-H	"	86
34	-H	"	-Br	"	33
35	$-CH_3$	"	-Br	"	53
36	-H	"	-H	$-O-CH_2-C_6H_5$	58
37	$-CH_3$	"	-H	"	102

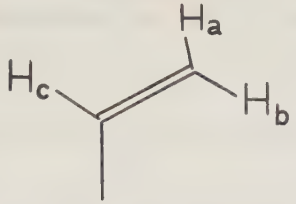
in Aceton und enthielten noch monomere sowie niedermolekulare Produkte, die sich dünnschichtchromatographisch nachweisen ließen. Aus 36, das ein Jahr lang bei Raumtemperatur aufbewahrt worden war, wurde nach dem Umkristallisieren aus Benzin noch über 60 % Monomeres isoliert.

Die Vinyl-chinoline mit freier 8-Hydroxy-Gruppe polymerisierten nicht. Wahrscheinlich sind die Rohpyrolysate, die in der Pyrolyseapparatur noch dem erhitzten Gasstrom ausgesetzt sind, wegen ihres Gehaltes an 8-Hydroxy-Verbindung stabilisiert.

An Verbindung 33 konnte eine starke Tribolumineszenz beobachtet werden.

Obwohl sich die hier beschriebenen Vinylverbindungen teilweise durch ihre Polymerisierbarkeit als solche charakterisieren ließen, erlaubten die IR-Spektren infolge der Überlagerung mit Banden der Ausgangsverbindung im Bereich der C=C-Schwingungen

nicht immer eine eindeutige Zuordnung. Dagegen erschienen die drei Vinylprotonen H_a, H_b und H_c



in den charakteristischen Bereichen mit annähernd übereinstimmenden chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten (Tab.5)

Tabelle 5 τ-Werte (in ppm) der Vinylprotonen in substituierten 5-Vinyl-chinolinen (TMS als innerer Standard). Die Kopplungskonstanten betragen: J_{bc}= 17 - 17.5 Hz; J_{ac}= 11 – 11.5 Hz; J_{ab}= 1.5 - 2 Hz

	30	31	32	33	34	35	36	37
H_a	4.63	4.57	4.59	4.67	4.55	4.55	4.62	4.65
H_b	4.31	4.30	4.27	4.36	4.30	4.29	4.34	4.38
H_c	2.72	2.80	*	2.75	2.80	2.77	2.75	2.73

* Die chemische Verschiebung des Protons H_c läßt sich infolge der Überlagerung mit Signalen der Ringprotonen nicht eindeutig ermitteln.

Zusammmenfassung

Aus 5-(1-Hydroxyäthyl)- bzw. 5-(1-Acetyloxyäthyl)-chinolin und -chinaldin mit einer 8-Äthoxy- oder 8-Benzyloxy-Gruppe entstanden bei der Pyrolyse die 5-Vinyl-Derivate. Mit Ausnahme des 7-Brom-5-(1-hydroxyäthyl)-8-benzyloxy-chinaldins waren auch 7-Brom-substituierte Ausgangsverbindungen pyrolysierbar. Aus 5-(1-Acetyloxyäthyl)-8-acetyloxy-chinolin und seinem 7-Brom-

Derivat entstanden ebenfalls die Vinylverbindungen; diese konnten jedoch nach der Verseifung des Phenolesters nicht polymerisiert werden. Die Vinylverbindungen mit einer 8-Alkyloxy-Gruppe waren dagegen polymerisierbar.

4. Versuche zur Darstellung von 2- und 4-Vinyl-chinolin-Derivaten

Nicht alle der in Abschnitt 3.7. beschriebenen 5-Vinyl-chinolin-Derivate zeigten die erwarteten Copolymerisationseigenschaften mit Divinylbenzol (Abschnitt 5.). Es wurde deshalb versucht, weitere Vinylverbindungen herzustellen.

4.1. Grignard-Synthesen mit 2- und 4-Formyl-8-benzyloxy-chinolin und Pyrolyse der entstandenen Carbinole

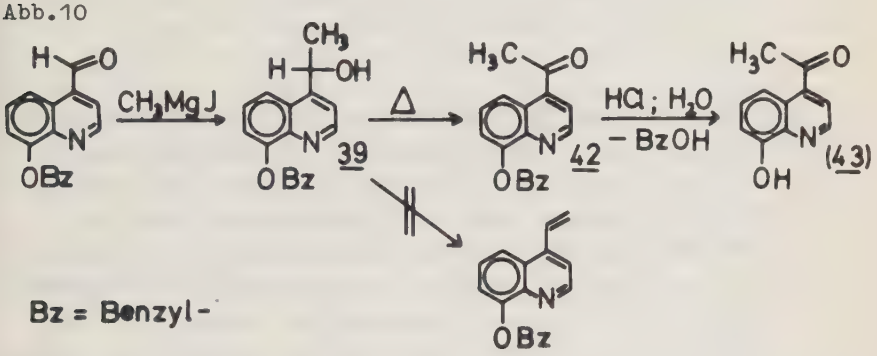
Aus den von BÜCHI et al. beschriebenen Aldehyden konnten die Carbinole (38; 39)(Tab.6) durch Umsetzung mit Methyl-magnesium-halogenid hergestellt werden.Die Ausgangsverbindungen waren in Diäthyläther schwer löslich. Sie wurden, gelöst in Tetrahydrofuran oder Dioxan, in die ätherische Grignard-Lösung eingetropft. Dort fielen die Aldehyde teilweise wieder aus, sodaß keine vollständige Umsetzung erzielt wurde. Die Ausbeuten blieben deshalb gering.

Bei der Pyrolyse der 2- und 4-(1-Hydroxyäthyl)-Verbindungen 38 und 39 zeigten sich unterschiedliche Ergebnisse. 38 ließ sich weder bei einer Kontakttemperatur von 210° noch bei höheren Temperaturen dehydratisieren. Die Substanz wurde teilweise unverändert zurückerhalten; als ebenso pyrolysebeständig erwiesen sich 2-(1-Hydroxyäthyl)-8-hydroxy-chinolin (40) und der mit Acetanhydrid daraus erhaltene Di-ester (41). Diese Verbindungen zersetzten sich bei hohen Temperaturen am Kontakt. - 40 war bei der Behandlung von 38 mit siedender 5 n HCl entstanden.

Aus dem Carbinol 39 bildete sich bei der Pyrolyse ein gelbes Öl. Ein daraus isoliertes kristallines Produkt, das in geringer Menge erhalten wurde und sich nur schlecht reinigen ließ, er-

wies sich massenspektrometrisch als das Dehydrierungsprodukt 4-Acetyl-8-benzyloxy-chinolin (42). Diese Verbindung ließ sich nur schlecht reinigen, sie konnte jedoch mit HCl debenzyliert werden (43); es entstand das bereits bekannte, von DREY et al. beschriebene 4-Acetyl-8-hydroxy-chinolin.

Abb.10

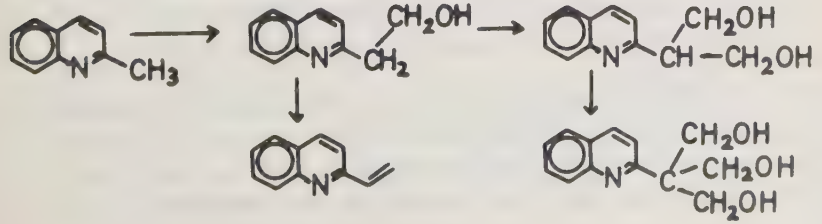


Aus dem Pyrolysat von 39 konnte keine Vinylverbindung isoliert werden.

4.2. Kondensation von 2- und 4-Methyl-8-benzyloxy-chinolin mit Formaldehyd

KÖNIGS hatte 2-Vinyl-chinolin durch Kondensation von Chinaldin mit Formaldehyd über die Zwischenstufe des 2-(2-Hydroxyäthyl)-chinolins erhalten. Er wies darauf hin, daß bei der Kondensation weitere Wasserstoffatome der aktivierten Methylgruppe des Chinolins substituiert werden können (Abb.11):

Abb.11



Bei der Reaktion von 8-Hydroxy-chinaldin und -lepidin mit Formaldehyd entstehen u.a. Polykondensate und 5- und 7-Hydroxymethyl-Derivate dieser Verbindungen. Diese Nebenreaktionen treten bei den 8-Alkyloxy-Derivaten nicht auf: mit Formaldehyd behandeltes 8-Äthoxy-chinolin veränderte sich nicht, und weitere Reaktionsprodukte ließen sich dünnschichtchromatographisch nicht nachweisen. Für die Kondensationsreaktionen wurden deshalb die Äther eingesetzt.

Entsprechend der Vorschrift von KÖNIGS wurden 8-Benzyloxy-chinaldin und -lepidin mit siedender wäßrig-äthanolischer Formaldehydlösung umgesetzt. Nebeneinander entstanden jeweils zwei bis drei dünnschichtchromatographisch nachweisbare neue Produkte. Analog den Beobachtungen von KÖNIGS mußte es sich dabei auch um an der Methylgruppe mehrfach hydroxymethylierte Verbindungen handeln. Die Bildung der „Propandiole" schien unter den Reaktionsbedingungen - die Ausgangsverbindungen wurden mit einem Formaldehyd-Überschuß ca. 60 Stunden lang am Rückfluß gekocht - besonders begünstigt zu sein. In den Dünnschicht-Chromatogrammen, die in gewissen zeitlichen Abständen aufgenommen wurden, verstärkten sich die den „Diolen" entsprechenden Flecke am meisten. Sie traten schon nach einer kurzen Reaktionsdauer in den Chromatogrammen auf.

Tatsächlich waren als Hauptreaktionsprodukte die Propandiole (44; 45) entstanden. Nach dem Abziehen der Lösungsmittel und eines Teils des überschüssigen Formaldehyds blieben gelbliche viskose Öle zurück, aus denen die genannten Produkte als in Äther schwer lösliche, farblose kristalline Substanzen ausfielen. Aus den Mutterlaugen der Diole konnten die gesuchten Hydroxyäthyl-8-benzyloxy-chinoline nicht in reiner Form isoliert werden, sie enthielten sowohl einen Teil der Ausgangsverbindung als auch hartnäckig anhaftende Polymerisate des Formaldehyds.

2-(2-Hydroxyäthyl)-8-benzyloxy-chinolin konnte jedoch aus dem Reaktionsgemisch der Umsetzung von 2-Methyl-8-benzyloxy-chinolin mit einem Formaldehyd-Unterschuß abgetrennt werden. Auch hier ließ sich die Bildung des Diols dünnschichtchromatographisch nachweisen.

BACHMAN und MICUCCI erhielten das 2-Vinyl-chinolin in 50 proz. Ausbeute, indem sie nach der Kondensation des Chinaldins mit Formaldehyd das gesamte Reaktionsprodukt mit Kaliumhydroxid behandelten. In Gegenwart eines Polymerisationsinhibitors destillierte die Vinylverbindung i. Vak. aus dem erhitzten Rückstand ab.

Beim Erhitzen der Verbindung 46 oder des ungereinigten Rohproduktes mit Kaliumhydroxid bildeten sich zwei flüssige Phasen; i. Vak. gingen nur Spuren einer Substanz über. Eine Vinylverbindung wurde darin nicht nachgewiesen, sie konnte auch nicht aus dem Rückstand der Umsetzung isoliert werden.

Als Zwischenprodukte wurden die in Tabelle 6 aufgeführten Substanzen isoliert.

Tabelle 6 Derivate des 8-Hydroxy-chinaldins und -lepidins

Substanz	Substituenten in Stellung		
Nr.	2	4	8
38	$-CHOH-CH_3$	-H	$-O-CH_2-C_6H_5$
39	-H	$-CHOH-CH_3$	"
40	$-CHOH-CH_3$	-H	-OH
41	$-CH_3-CH-O-CO-CH_3$	-H	$-O-CO-CH_3$
42	-H	$-CO-CH_3$	$-O-CH_2-C_6H_5$
43	-H	"	-OH
44	$-CH(CH_2OH)_2$	-H	$-O-CH_2-C_6H_5$
45	H	$-CH(CH_2OH)_2$	"
46	$-CH_2-CH_2OH$	-H	"

Zusammenfassung

Die durch Grignard-Reaktion aus 2- und 4-Formyl-8-benzyloxy-chinolin mit Methyl-magnesium-halogenid hergestellten Carbinole ließen sich im Gegensatz zu den entsprechenden, in 5-Stellung 1-Hydroxyäthyl-substituierten Verbindungen bei der Pyrolyse nicht zu den Vinylverbindungen dehydratisieren.

Bei der Kondensation von 2- und 4-Methyl-8-benzyloxy-chinolin mit Formaldehyd entstanden hauptsächlich 2- und 4-(1.3-Dihydroxyisopropyl)-8-benzyloxy-chinolin. Aus 2-(2-Hydroxyäthyl)-8-benzyloxy-chinolin, das bei der Kondensation ebenfalls entstand, wurde bei der Behandlung mit Alkali keine Vinylverbindung erhalten.

5. Polymere

Zur Darstellung von Polymerisaten auf der Basis des 8-Hydroxy-chinolins und -chinaldins sollten die in Abschnitt 3.7.1. beschriebenen polymerisierbaren Vinylverbindungen eingesetzt werden.

Die theoretisch maximale Metallionenaufnahme eines Polymeren, das nur aus 8-Hydroxy-chinolin-Einheiten aufgebaut wäre und das als Vernetzer ebenfalls ein Derivat des 8-Hydroxy-chinolins enthielte, läge bei 5.8 mVal/g Harz. Dabei müßten sich im Polymeren alle Liganden an der Komplexbildung beteiligen können und Chelate der Zusammensetzung Ligand : Metall^{2+} im Molverhältnis 2 : 1 gebildet werden. Aufgrund der in Abschnitt 6.4.4.1. dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse könnte ein solches Polymerisat theoretisch sogar die doppelte Menge an zweiwertigen Metallionen aufnehmen.

Im Gegensatz zu den frei beweglichen Liganden des Grundkörpers können sich im Polymeren nur dort Chelate mit zwei 8-Hydroxy-chinolin-Liganden ausbilden, wo eine günstige Anordnung der an oder in einer Matrix fixierten 8-Hydroxy-chinolin-Moleküle möglich ist. Diese Anordnungsmöglichkeit wird sowohl von der Konzentration als auch von der Beweglichkeit der Liganden im Polymeren beeinflußt.

Nach HERING nimmt mit der räumlichen Trennung der Liganden die Komplexbildungstendenz im Harz ab. Diese hängt auch von der Stärke der mit den verschiedenen Metallionen gebildeten Komplexe ab. Man kann deshalb annehmen, daß die Tendenz zur Ausbildung der normalen 2:1-Chelate mit der Ligandenkonzentration abnimmt.

Die Beweglichkeit der Liganden dürfte auch von der Art ihres Einbaus in das Harzgerüst abhängen. Es ist anzunehmen, daß das 8-Hydroxy-chinolin in Kondensationsharzen mit Aldehyden wenigstens teilweise über zwei Methylenbrücken (in 5- und 7-Stellung des 8-Hydroxy-chinolins) in das Harzgerüst eingebaut ist, wodurch die Anordnungsmöglichkeiten des Liganden theoretisch stärker eingeschränkt wären als bei der Fixierung über nur eine

Bindung zwischen der Polymerenkette und dem Chinolinring beim Poly-(5-vinyl-8-hydroxy-chinolin).

Aufgrund der geringen Löslichkeit des 8-Hydroxy-chinolins in Wasser zwischen pH 5 und 9 (Abb.15) war zu erwarten, daß auch Polymere, die nur aus dieser Verbindung aufgebaut sind, in diesem pH-Bereich schlecht quellbar sind. MANECKE und HELLER hatten auf den Zusammenhang zwischen Quellung und Ionenaustauschgeschwindigkeit hingewiesen.

Kondensationsharze enthalten durch den Einbau von Phenolen (Resorcin) hydrophile Gruppen. Dadurch ist jedoch die Metallionenkapazität dieser Harze verringert.

Bei der Darstellung von Polymerisaten auf Vinyl-8-hydroxy-chinolin-Basis wurde jedoch auf den Einbau hydrophiler Komponenten verzichtet, um möglichst einheitliche Produkte mit hoher Aufnahmekapazität für Metallionen zu erzielen.

5.1. Copolymerisationseigenschaften der 5-Vinyl-8-hydroxy-chinolin- und -chinaldin-Derivate

Um ein mechanisch stabiles Polymerisat zu erhalten, mußten die Vinylverbindungen mit einer Vernetzersubstanz copolymerisiert werden. In Vorversuchen erwies sich technisches Divinylbenzol (DVB) mit einem Vernetzeranteil von 60 % als geeignet.

In diesen Vorversuchen wurden auch die Copolymerisationseigenschaften der in Abschnitt 3.7.1. beschriebenen Monomeren untersucht.

Dazu wurden die Vinylverbindungen in Mengen von zwei bis drei mMol mit unterschiedlichen Vernetzermengen copolymerisiert. Als Initiator wurde Azo-bis-isobutyronitril verwendet. Die Polymerisationstemperatur lag dabei zwischen 60 und 70°. Da einige der Monomeren relativ hohe Schmelzpunkte aufwiesen, wurden auch Polymerisationsversuche in Gegenwart von Lösungsmitteln durchgeführt. Dimethylformamid und Toluol wirkten sich ungünstig auf die Beschaffenheit der Polymerisate aus. Diese waren dann ent-

weder sehr stark quellbar oder löslich. Bei der Verwendung von Benzol war der negative Lösungsmitteleinfluß weniger deutlich; geringere Benzolmengen schienen die Harzbildung nicht wesentlich zu beeinflussen.

Die Monomeren zeigten in den Vorversuchen unterschiedliches Copolymerisationsverhalten mit DVB. Aus 2-Methyl-8-äthoxy-5-vinyl-chinolin (33)(Chinaldin-Derivat) entstand mit diesem Vernetzer ein hartes, farbloses und in Säuren sowie organischen Lösungsmitteln nur begrenzt quellbares Produkt. Diese erwünschten Eigenschaften wurden in Gegenwart von Lösungsmitteln, auch von Benzol, verschlechtert. Ohne Lösungsmittel und mit geringerem DVB-Anteil mußte bei höheren Temperaturen polymerisiert werden, wobei jedoch blasige Produkte entstanden. Deshalb wurde zur Herabsetzung des Schmelzpunktes des Monomeren (86°) eine größere Vernetzermenge verwendet.

Das in 2-Stellung unsubstituierte 8-Äthoxy-5-vinyl-chinolin (32) (Chinolin-Derivat) ließ sich mit DVB nicht copolymerisieren. Die Polymerisate waren rot gefärbt und löslich in Säuren und organischen Lösungsmitteln. Dieses Monomere war deshalb zur Darstellung eines Harzes ungeeignet.

Auch bei Copolymerisationsversuchen mit DVB zeigten die Vinylverbindungen mit freier 8-Hydroxy-Gruppe keine Polymerisationsneigung.

In weiteren Versuchen erwiesen sich 8-Benzyloxy-5-vinyl-chinolin (36) und -chinaldin (37) als gut copolymerisierbar mit DVB. Bei der Polymerisation von 37 (Schmp. 102°) störten bis zu 20 Gew.-% Benzol nicht. Die Polymerisate waren mechanisch stabil. Wie bei 32 entstand auch bei Copolymerisaten mit 36 während der Polymerisation eine (schwache) Rotfärbung.

Die bromierten Vinylverbindungen (7-Brom-8-äthoxy-5-vinyl-chinolin (34) und -chinaldin (35)) hatten ähnliche Copolymerisationseigenschaften wie 33. Substanz 35 stand für die Versuche nur in geringen Mengen zur Verfügung.

5.2. Darstellung der Copolymerisate mit Divinylbenzol

Die Vinylverbindungen 33, 34, 36 und 37 wurden zur Darstellung von Copolymerisaten eingesetzt.

33 schien zur Darstellung eines Harzes, das Brom aus wäßrigen Lösungen aufnehmen könnte, gut geeignet, zumal diese Verbindung in wenigen Reaktionsstufen und mit guten Ausbeuten hergestellt werden konnte.

Nach der bekannten Methode wurden in dickwandigen Glasampullen unter Sauerstoffausschluß bei 65° je 33.3 mMol 33 mit 12 mMol DVB (eingesetzt als technisches DVB mit 60 % Vernetzergehalt) copolymerisiert. Die flüssigen Mischungen wurden nach zwei bis drei Stunden fest. Nach drei Tagen, zuletzt bei 90°, waren die farblosen Copolymerisate hart. Sie wurden zerkleinert und mit Toluol und Aceton extrahiert. Das nun gelblich gefärbte Produkt (Harz I) war hydrophob.

Zum Vergleich des Quellungsverhaltens mit Harz I wurden auch 33.3 mMol 35 mit 12 mMol DVB copolymerisiert und wie Harz I weiterverarbeitet (Harz II).

Die Elementaranalysen der Harze sind in Tabelle 7 zusammengefaßt.

Die Ätherspaltung mit Jodwasserstoffsäure bzw. HBr/Eisessig am Polymeren gelang nicht. Die dabei entstandenen, braun gefärbten Produkte nahmen kein Cu^{2+} auf. Dagegen war aufgrund der leichten Abspaltbarkeit der Benzylgruppe aus 8-Benzyloxy-chinolinen zu erwarten, daß auch die entsprechenden Polymeren sich gut desalkylieren lassen würden.

Diese Polymerisate wurden mit einem geringeren Vernetzeranteil als Harz I und II hergestellt, um eine hohe Kapazität für Metallionen zu erzielen.

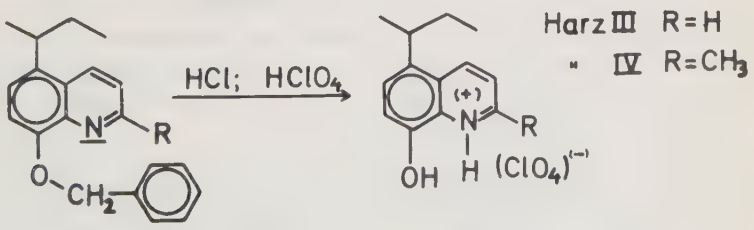
Es wurden je 20 mMol 5-Vinyl-8-benzyloxy-chinolin (36) bzw. -chinaldin (37) mit je 2.4 mMol DVB in der oben beschriebenen Weise copolymerisiert. Zu den Ansätzen mit 37 wurden je 1.5 g Benzol (ca. 25 % des Monomerengewichtes) gegeben. Diese Co-

polymerisate wurden wie Harz I und II weiterbehandelt und analysiert. Sie sind in Tabelle 7 als Harz III_o und IV_o aufgeführt.

Die zerkleinerten Harze III_o und IV_o wurden anschließend etwa eine Stunde lang mit siedender 5 n HCl behandelt. Der dabei gebildete Benzylalkohol destillierte ab. Der Rest des Alkohols wurde mit Wasserdampf entfernt. Schon nach 30 Minuten war die Ätherspaltung vollständig; im Reaktionsgefäß trat der charakteristische Geruch der Verbindung nicht mehr auf; die verdünnte Lösung über den Harzen blieb klar. Die Behandlung der Harze mit HCl wurde wiederholt. Es darf angenommen werden, daß die Abspaltung der Benzylgruppen quantitativ verlaufen ist.

Die beiden Harze lagen nun in der gequollenen, gelben Chinolinium-Chlorid-Form vor (Abb.12). Da zunächst die Absicht bestanden hatte,die Metallionenaufnahme dieser Harze unter Ausschluß von Halogenid-Ionen in einem Perchlorsäure - Natriumacetat - Puffer zu untersuchen, wurden die Harze mit Perchlorsäure in die Chinolinium-Perchlorat-Form gebracht. Diese Salzform der Harze wird im folgenden als Harz III bzw. Harz IV bezeichnet werden.

Abb.12



Die Elementaranalysen der Harze III und IV sind in Tabelle 8 angegeben.

Gegenüber der freien Chinolin-Form, bei der das Stickstoffatom nicht quaterniert ist, hat die Chinolinium-Form der Harze den Vorteil besserer Quellbarkeit in wäßrigen Lösungen. Die nicht quaternierte Form entsteht bei der Behandlung des mit Säure beladenen Harzes mit siedendem wäßrigen Methanol.

5.3. Darstellung bromierter Derivate aus vernetztem Poly-(5-vinyl-8-hydroxy-chinolin) und -chinaldin)

Bromiertes 8-Hydroxy-chinolin ist ein guter Komplexbildner. Die Cu-Chelate sind in saurer Lösung beständiger als die der nicht bromierten Verbindung (BERG und KÜSTENMACHER).

Da die entsprechenden,in 7-Stellung bromierten 5-Vinyl-8-benzyloxy-Verbindungen bei der Pyrolyse nicht entstanden waren, wurden Harz III und IV analog den Umsetzungen an 5-Acetyl-8-hydroxy-chinolin und -chinaldin in saurer Lösung (Abschnitt 3.3.1.) bromiert. Die Harze wurden mit wäßriger HBr vorgequollen und mit der aus den analytischen Stickstoff-Werten berechneten Menge $KBrO_3$-KBr-Lösung versetzt.Bei der Dosierung des Broms wurden die in den Harzen möglicherweise durch nicht vollständig polymerisiertes DVB noch vorhandenen Doppelbindungen nicht berücksichtigt. Nach ca. zehnminütigem Schütteln war das Brom von den Harzen aufgenommen. Die Harze V (aus III) und VI (aus IV) wurden bei den Messungen in der Chinolinium-Bromid-Form eingesetzt. Die Analysenwerte sind ebenfalls in Tabelle 8 aufgeführt.

Man kann annehmen, daß bei diesen Umsetzungen am Harz außer einer Bromierung der Chinolinringe in 7-Stellung keine wesentlichen Veränderungen der Harzstruktur, besonders des Vernetzungsgrades eingetreten sind. Möglicherweise wurde hier keine quantitative Kernbromierung erreicht.

Die Harze V und VI zeigten gegenüber den nicht bromierten Ausgangsharzen interessante Unterschiede in ihrem Quellungs- und Ionenaufnahmeverhalten.

6. Charakterisierung der Polymeren

Die Zusammensetzung der Polymerisate wurde durch ihre Elementaranalysen bestimmt. Ihre charakteristischen chemischen Eigenschaften wurden

a) durch die Aufnahmefähigkeit für Brom aus wäßrigen Lösungen

im batch- und Säulen-Verfahren (Harz I) und

b) durch die Ionenbindungskapazitäten anhand der Cu^{2+}-, Ni^{2+}- und Zn^{2+}-Aufnahmefähigkeit bei verschiedenen pH-Werten im batch-Verfahren (Harze III - VI)

untersucht.

Außerdem wurde die pH-Abhängigkeit der Schüttvolumina bestimmt.

6.1. Zusammensetzung der Harze

Der Vernetzergehalt der Copolymerisate wurde aus den analytischen Stickstoff-Werten der Harze I, II, III_o und IV_o (Tabelle 7) berechnet. Dabei wurde für den eingebauten Vernetzer die (theoretische) Zusammensetzung $C_{10}H_{10}$ zugrunde gelegt; das mit einpolymerisierte, im technischen DVB vorhandene Äthyl-vinyl-benzol hat annähernd die gleiche Zusammensetzung ($C_{10}H_{12}$).

Die C-, H- und N-Werte der Harze I und II wurden doppelt bestimmt, sie stimmen untereinander gut überein.

Tabelle 7 Elementaranalysen und Vernetzergehalte der Harze I, II, III_o und IV_o

	zugegebene Vernetzermenge (DVB) (Mol-%)	% C	% H	% N	Vernetzer + Äthyl-vinyl-benzol im Harz (Gew.-%)	(Mol-%)	mMol N /g Harz ber.
DVB		92.26	7.74	-			
Harz I	ca. 26.5	81.85 81.74	7.09 7.05	4.85 4.94	26.5	35.6	3.5 (3.2)
Harz II	ca. 26.5	64.88 65.18	5.49 5.55	3.78 3.82	21.0	32.7	2.71
Harz III_o	10	83.18	5.83	4.94	7.9	14.8	3.53
Harz IV_o	10	83.24	6.14	4.76	6.5	12.8	3.32

Aus den Stickstoff-Werten der Tabelle 7 ergibt sich neben dem Vernetzergehalt der gereinigten Polymerisate auch das theoretische Säurebindungsvermögen in mMol N/g Harz. Bei Harz I wurde das Säurebindungsvermögen zusätzlich titrimetrisch bestimmt. Das Harz wurde dabei mit 0.1 n HCl ins Gleichgewicht gesetzt. Die nicht verbrauchte Säure wurde zurücktitriert. Der gefundene Wert von 3.2 mMol HCl/g Harz (in Klammern gesetzter Wert in Tab. 7) entspricht dem analytisch ermittelten Stickstoffgehalt.

Aus den in Tabelle 7 angegebenen Werten der Harze III_o und IV_o läßt sich die Zusammensetzung der Harze III, IV, V und VI berechnen, wenn man davon ausgeht, daß die Debenzylierung und anschließende Überführung in die Perchlorat-Form (Harz III und IV) sowie die Kernbromierung und Bildung der Bromid-Form (Harz V und VI) quantitativ verlaufen seien (Tabelle 8; ber. Werte). Die doppelt bestimmten C-, H- und N-Werte sowie die Halogengehalte (Cl in Harz III und IV; Br in V und VI) stimmen auch hier jeweils gut überein.

Nach Tabelle 8 besteht zwischen den analytisch gefundenen und den berechneten Werten befriedigende Übereinstimmung. Die analytischen Werte beziehen sich auf die lufttrockene Form der Harze. In dieser Form wurden die Harze für die anschließenden Messungen verwendet.

Die höheren (gefundenen) Halogenwerte der Harze III und IV gegenüber den analytisch bestimmten Stickstoff-Werten, die bei vollständiger Salzbildung der Perchlorsäure mit dem Chinolin-Stickstoff gleich sein sollten, erklären sich durch zusätzliche Säureaufnahme bei der Beladung mit 1 n $HClO_4$: Die Harze waren hier stärker gequollen (Abb. 13), die überschüssige, im Harz befindliche Säure konnte beim kurzen Nachwaschen mit Aceton nicht restlos entfernt werden.

Demgegenüber zeigen die Harze V und VI, die in Säure weniger stark quellen (Abb. 14), etwa die erwarteten Bromwerte.

Die in Tabelle 8 angegebenen N-Werte entsprechen jeweils der

Tabelle 8 Theoretische Zusammensetzung, Elementaranalysen und theoretische Ionenaufnahmekapazitäten der Harze III,IV, V und VI

Harz	% C	% H	% N	% Halogen	mVal Halogen/g	mVal N /g	mg Harz /mVal
III ber.	52.00	4.00	4.77	12.08	3.4	3.4	
gef.	48.33	4.67	4.05	12.77	3.34	2.99	334
"	48.08	3.73	4.33	12.51			
IV ber.	53.48.	3.81	4.65	11.70	3.32	3.32	
gef.	49.60	3.71	4.08	13.44	3.80	2.94	340
"	49.96	3.73	4.15	13.74			
V ber.	43.40	3.10	3.97	45.32	2.84	2.84	
gef.	42.57	3.43	3.61	36.82	2.29	2.54	393
"	42.36	3.22	3.51	36.56			
VI ber.	40.70	3.12	4.15	47.30	2.96	2.96	
gef.	41.72	3.50	3.33	33.37	2.10	2.39	418
"	41.76	3.25	3.36	33.81			

bei der Bildung von Metallchelaten im Molverhältnis Ligand : Metall (zweiwertig) = 2 : 1 zu erwartenden maximalen Metallionenkapazität der Harze. Die daraus berechneten mittleren Äquivalentgewichte (mg Harz/ mVal N) erlauben den Vergleich der Aufnahmekapazitäten der Harze untereinander, da sie sich jeweils auf eine „Komplexbildungseinheit" beziehen.

6.2. Quellung der Harze

Amphotere vernetzte Polymere zeigen sowohl im sauren als auch im alkalischen Bereich eine Volumenzunahme, die den Ionenaustausch begünstigt. Diese Volumenzunahme wird durch die Salzbildung der basischen und sauren Gruppen im Harz verursacht. Im Bereich des isoelektrischen Punktes tritt meist ein Quel-

lungsminimum auf.

Das Quellungsverhalten eines solchen Harzes läßt sich durch di pH-abhängige Veränderung seines Schüttvolumens beschreiben; die Schüttvolumina der Harze III,IV,V und VI sind in Abb. 13, die der Harze I und II in Abb. 14 dargestellt. Die Gruppe der zuerst genannten Harze enthält saure (phenolische) Hydroxyl-gruppen.

Die Harze III bis VI wurden mit 0.05 m Kaliumbiphthalat-Puffer unterschiedlicher pH-Werte ins Gleichgewicht gesetzt; unterhal von pH 2.2 wurden HCl-KCl-Puffer verwendet. Damit entsprachen die Bedingungen etwa denen der Metallionenaufnahme.

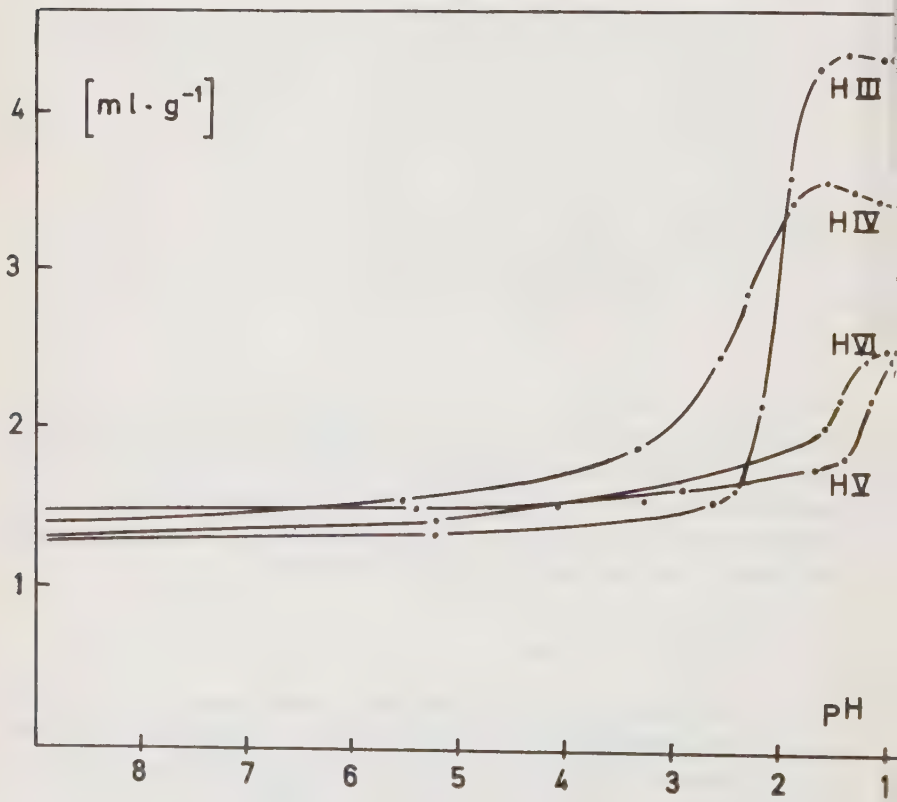


Abb.13 Schüttvolumina der Harze III, IV, V und VI

Die Harze I und II waren in schwach sauren wäßrigen Lösungen hydrophob. Deshalb wurden sie zunächst mit Bromwasserstoffsäure in die Salzform überführt; das pH der Lösung wurde durch Verdünnen mit Wasser, unterhalb pH 3 mit wenig NaOH schrittweise erhöht.

Der allgemeine Kurvenverlauf zeigt bei allen Harzen einen deutlichen Volumenanstieg im stärker sauren Bereich. Nach dem Erreichen eines Maximalwertes nimmt das Harzvolumen wieder ab. Bei Harz V liegt das Maximum außerhalb des Meßbereiches, bei stärkerer Säurezugabe nahm jedoch auch hier das Volumen ab. Im schwächer sauren Bereich sind die Harzvolumina fast konstant. Im alkalischen Gebiet wurde bis pH 10 bei den Harzen III bis VI keine Volumenzunahme beobachtet.

Unterhalb pH 4 zeigen die Harze deutliche Unterschiede in ihrem Quellungsverhalten. Während Harz IV bereits hier eine merkbare Volumenzunahme zeigt, beobachtet man bei Harz III diesen Anstieg erst bei etwa pH 3, und eine sehr steile Zunahme beginnt bei pH 2.4, sie tritt fast ohne Übergang auf. Das Harzvolumen vergrößert sich dabei innerhalb eines pH-Intervalls um den Faktor 2.7 . Die Volumenzunahme bei Harz IV erreicht diesen Betrag im gesamten Meßbereich nicht ganz.

Die aus Harz III und IV durch Bromierung des Chinolinringes in 7-Stellung hergestellten Harze V und VI zeigen untereinander die gleichen relativen Quellungsunterschiede wie die Ausgangsharze. Die absolute Volumenzunahme ist dagegen wesentlich verringert. Die Quellungsmaxima der bromierten Harze sind in das stärker saure Gebiet verschoben. Der Einfluß der Kernbromierung macht sich also bei Harzen mit gleichem Vernetzergehalt durch eine verminderte Volumenzunahme bei Änderung des pH-Wertes bemerkbar. Das Quellungsverhalten dieser Harze wird demnach nicht nur durch ihren Vernetzergehalt, sondern auch durch die Solvatisierbarkeit ihrer funktionellen Gruppen wesentlich beeinflußt.

Harz I und II (Abb. 14) unterscheiden sich voneinander geringfügig durch ihren Vernetzergehalt. Harz II enthält jedoch in

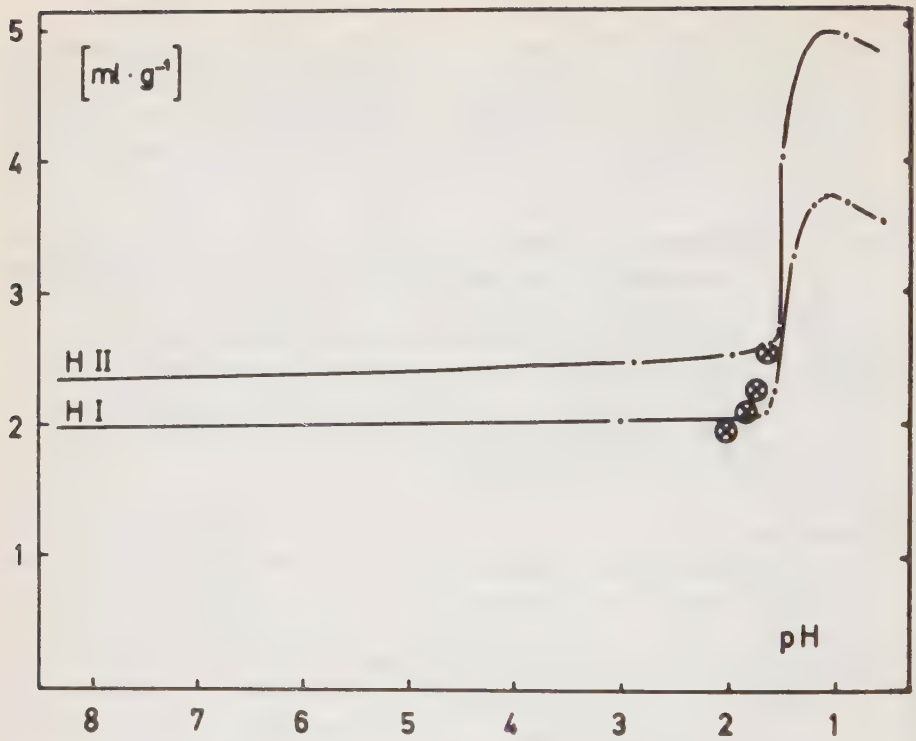
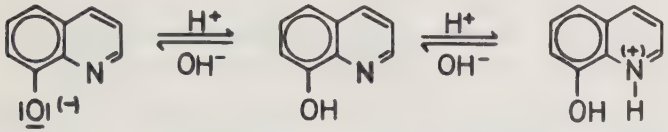


Abb. 14 Schüttvolumina der Harze I und II
und des mit Brom beladenen Harzes I= ⊗

7-Stellung des Chinolinringes Brom. Die relative Volumenzunahme beider Harze ist fast gleich, sie setzt bei etwa pH 1.6 ein und verläuft auffallend steil. Im Gegensatz zu den vorher besprochenen Harzen macht sich hier ein Einfluß der Bromsubstitution nicht bemerkbar. Dieser wird offensichtlich nur in Gegenwart der freien 8-Hydroxy-Gruppe wirksam, die in Harz I und II durch Verätherung blockiert ist.

Für die Volumenzunahme dieser Harze wird somit vor allem die Protonierung des Ringstickstoffs verantwortlich sein.

Es besteht eine deutliche Beziehung zwischen dem Quellungsverhalten der Harze und der Löslichkeit des 8-Hydroxy-chinolins bei verschiedenen pH-Werten (Abb.15). Die Löslichkeit dieser Verbindung beruht auf der Ausbildung folgender Gleichgewichte in alkalischer und saurer wäßriger Lösung:



Für die in Abb.15 dargestellte Löslichkeitskurve wurden die von IRVING, EWART und WILSON bestimmten Werte übernommen.

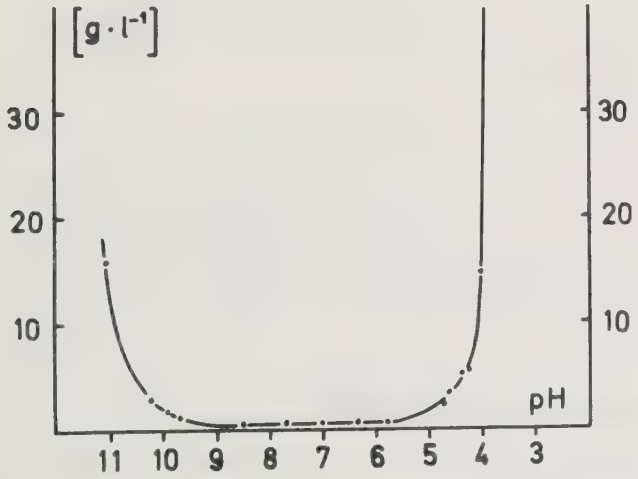


Abb.15 Wasserlöslichkeit von 8-Hydroxy-chinolin in Abhängigkeit vom pH verschiedener Pufferlösungen nach IRVING, EWART und WILSON

Wie in den Abb.13 und 14 erkennt man hier einen steilen Anstieg

der Kurve im sauren Bereich und die Ausbildung eines breiten Minimums im schwach sauren und alkalischen Bereich. Im Unterschied zu den Harzen setzt die Zunahme der Löslichkeit bereits bei pH 5 ein. Es ist anzunehmen, daß sich der Einfluß des hydrophoben Vernetzers in diesem Sinne störend auf die Solvatation des Chinolin-Stickstoffes auswirkt, sodaß die Quellung der Harze erst bei höheren Wasserstoffionenkonzentrationen beginnen kann.

Der alkalische Bereich, in dem die Löslichkeit des 8-Hydroxychinolins durch Salzbildung der phenolischen Hydroxylgruppe ebenfalls wieder ansteigt, war für die vorgesehenen Metallionenkapazitätsmessungen nicht interessant. - Bis pH 10 wurde bei den Harzen III bis VI keine Volumenzunahme beobachtet. Man kann davon ausgehen, daß auch hier durch den Einfluß des Vernetzers der Beginn der Quellung in das stärker alkalische Gebiet verschoben ist.

6.3. Bromaufnahme von vernetztem Poly-(5-vinyl-8-äthoxychinaldin) (Harz I)

Vorversuche hatten ergeben, daß das genannte Copolymerisat mit DVB Brom aus wäßrigen Lösungen aufnehmen konnte. Zur Beschreibung des Harzverhaltens wurde im folgenden die konzentrationsabhängige Aufnahmekapazität im batch-Verfahren an vorher noch nicht mit Brom beladenem Harz I untersucht. Außerdem wurde das Harz im Säulenverfahren mehrfach mit Brom beladen und regeneriert.

6.3.1. Bromaufnahme im batch-Verfahren

Fünf Portionen des Harzes I von je ca. 0.5 g der Siebfraktion 0.2 bis 0.5 mm wurden in dicht verschließbare 200-ml-Erlenmeyer-Kolben eingewogen (Tab. 9; A). Dann wurden je 100 ml wäßriger Bromlösung verschiedenen Gehaltes (B) dazugegeben. Die Proben wurden zwei Stunden lang geschüttelt, dabei entfärbten sich die drei Lösungen mit den kleineren Anfangsbromgehalten schon nach kurzer Zeit. Bei den beiden anderen Proben, die

mit stärker konzentrierten Bromlösungen geschüttelt wurden, trat eine deutliche Farbaufhellung der Lösungen ein. Die vorher hellgelben Harzproben färbten sich rotbraun.

Nach der angegebenen Zeit wurden je 5 ml der Lösung entnommen und der restliche Bromgehalt darin nach Zugabe von Kaliumjodid in der üblichen Weise mit 0.1 n Thiosulfat bestimmt (C). Die Brombestimmung wurde nach 2 und 14 Tagen wiederholt (D; E). Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 aufgeführt.

Tabelle 9 Bromaufnahme von Harz I aus wäßrigen Bromlösungen verschiedener Konzentrationen.

	1	2	3	4	5	= Probe Nr.
A	498	480	498	498	484	Einwaage (mg)
B	112	208	429	860	1786	mg Br_2 / 100 ml Lösung
C	9	8	7	89	486	" " / " " "
D	2	2	5	58	419	" " / 95 " "
E	S P U R E N			8	334	" " / 90 " "
F	+)	0.92	1.04	1.14	1.29	Schüttvolumen bei pH G
G	2.21	2.05	1.82	1.76	1.66	pH der Bromlösung E
H	3.40	3.37	3.34	3.28	3.25	" " " B

+) wurde nicht bestimmt.

Bei der Bromaufnahme fiel das pH der Lösungen (H) auf die unter G angegebenen Werte ab. Die Schüttvolumina der einzelnen Harzproben wurden in ihren Lösungen bestimmt (F; Abb. 14 ⊗). Sie sind zum Vergleich mit dem nicht mit Brom beladenen Harz I in Abb. 14 aufgetragen; im Rahmen des Meßfehlers treten signifi-

kante Volumenänderungen bei der Bromaufnahme nicht auf. Die beobachtete Volumenzunahme mit fallendem pH-Wert läßt sich auch durch die Salzbildung mit der entstandenen Säure erklären.

Die für die Bildung äquimolarer Bromaddukte nach den analytischen Stickstoffwerten der Tabelle 7 angenommene Kapazitätsgrenze von 3.5 mMol Br_2 /g Harz I wurde bei Probe 3, 4 und 5 überschritten. Die Ergebnisse der Tabelle 9 sind in Abb. 16, bezogen auf 1 g Harz, graphisch dargestellt:

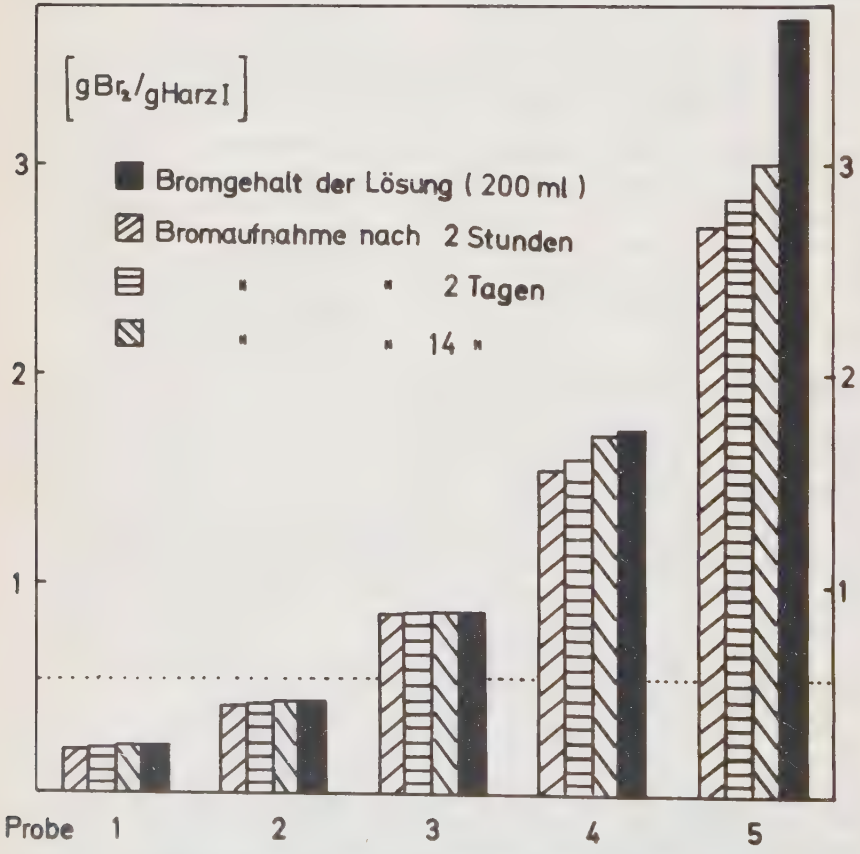


Abb. 16 Bromaufnahme eines Copolymerisates aus 5-Vinyl-8-äthoxy--chinaldin und DVB (Harz I) aus Bromlösungen unterschiedlicher Konzentrationen nach 2 Stunden, 2 Tagen und 2 Wochen.

Die ersten drei Proben nehmen das gesamte Brom sehr rasch auf. Bei Probe 4 wird das Brom nach längerer Zeit fast quantitativ aufgenommen, während bei Probe 5 keine vollständige Bromresorption eintrat. Hier wurde jedoch die angenommene Kapazitätsgrenze, die bei 0.55 g Br_2/g Harz lag, um ein vielfaches überschritten.

Aus der deutlichen Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration der Lösungen (Tab.9; H→ G) läßt sich erkennen, daß die Ursache der überproportionalen Bromaufnahme nicht allein in einer Adduktbildung, sondern auch in Brom verbrauchenden Reaktionen des Typs

$$R\,H + Br_2 \longrightarrow R\,Br + H^+ + Br^-$$

zu suchen ist, wobei Protonen freigesetzt werden. Da im Harz keine freie Phenolgruppe vorliegt, ist eine Kernbromierung in 7-Stellung unter den hier vorliegenden Reaktionsbedingungen unwahrscheinlich.

Nach Untersuchungen von IRVING und PINNINGTON (1957) über die Bromierung von 8-Methoxy-chinaldin ist die 2-Methyl-Gruppe dieser Verbindung bromierbar. Diese Konfiguration liegt auch im Harz I vor.

Das IR-Spektrum einer mehrfach mit Brom beladenen und regenerierten Probe von Harz I zeigt nach der Behandlung mit methanolischer KOH zur Verseifung der Alkyl-Halogen-Bindung neben einer Bandenverbreiterung gegenüber Harz I eine deutliche Verschiebung des Absorptionsbeginns in den Bereich, in dem C=O -Schwingungen auftreten (Abb. 17).

Es ist demnach anzunehmen, daß in diesem Harz eine Bromierung der 2-Methyl-Gruppe die Ursache der pH-Erniedrigung in der Lösung ist. Insgesamt könnten bei einer dreifachen Bromierung der Methylgruppe 3 mal 3.5 (=10.5) mMol Brom/g Harz I verbraucht werden.

Der Umfang dieser Nebenreaktion bei der Erstbromierung läßt sich aus der Veränderung des pH-Wertes der Lösung abschätzen: nimmt man unter Vereinfachung an, daß bei dem in Probe 5 (Tab. 9)

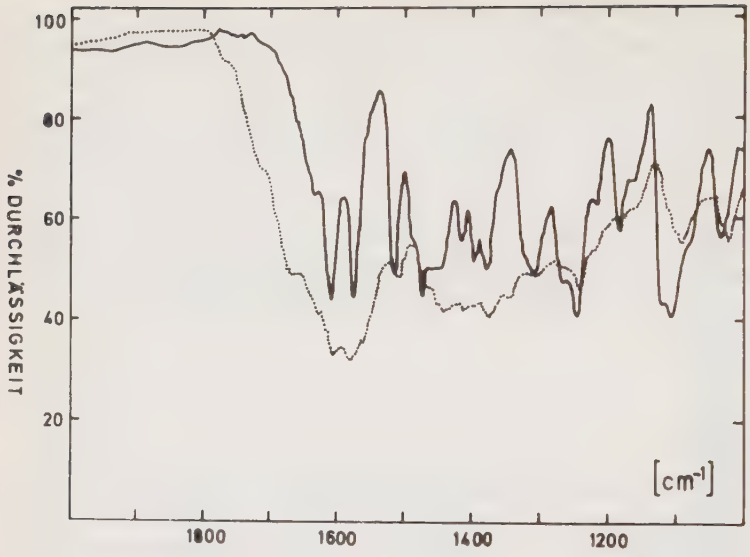


Abb. 17 IR-Spektren von Harz I
a) unbromiert ——— b) nach mehrfacher Bromierung und Regenerierung ·····

(bezogen auf 1 g Harz und 200 ml Lösung, Anfangsbromgehalt 3.7 g gemessenen End-pH von 1.66 insgesamt 10 mMol Protonen in die Lösung übergegangen und zwischen null und 3.5 mMol im Harz verblieben sind, entspräche das einem Bromverbrauch zwischen 1.60 und 2.16 g Brom (43 bis 58 %). Weitere 19 % der eingesetzten Brommenge sind hier noch in der Lösung vorhanden, sodaß als Addukt zwischen 23 und 38 % (0.85 bis 1.4 g) des ursprünglich in der Lösung vorhandenen Broms gebunden sind.

Die Adduktbildung mit dieser Brommenge entspricht bei einem Stickstoff-Gehalt des Harzes von 3.5 mVal einem Molverhältnis Br_2 : N von 1.5 bis 2.5 : 1.

Die Bromadduktbildung mit einem nicht polymeren Substrat ist meist stöchiometrisch. Das Addukt ist schwer löslich und scheidet sich - oft kristallin - ab. Damit ist es weitgehend der Ein-

wirkung überschüssigen Broms entzogen. Im polymeren System hängt die Bromaufnahme nicht von der Löslichkeit des Adduktes ab, sodaß möglicherweise auch noch darüber hinaus Brom aufgenommen werden kann.

Sicher ist dieser Vorgang u.a. von der äußeren Bromkonzentration der Lösung abhängig. Ein so beladenes Harz gibt das reversibel aufgenommene Brom leicht wieder ab. So gelang es beispielsweise nicht, das beladene Harz zu trocknen, ohne daß der größte Teil des Broms verlorenging. Beim Nachwaschen mit Wasser gab das Harz ebenfalls einen Teil des Broms wieder ab.

Um das Verhalten des Harzes im Verlauf mehrerer Be- und Entladungszyklen zu untersuchen, wurden 5 g Harz I in einer Säule mit Brom beladen.

6.3.2. Bromaufnahme im Säulen-Verfahren

Die in Abschnitt 6.3.1. beschriebenen, Brom verbrauchenden Nebenreaktionen waren hauptsächlich bei den ersten Beladungen des Harzes zu erwarten.

5.00 g Harz I wurden zunächst mit 1 n HBr vorgequollen. Dann wurde das Harz in eine Säule mit Frittenboden überführt. Bei konstanter Tropfgeschwindigkeit wurde so lange 0.07 m Bromwasser zugegeben, bis Brom im Durchlauf erschien. Die fortschreitende Beladung war an der scharf begrenzten rotbraunen Färbung des Harzes zu erkennen. Nach vollständiger Beladung wurde das Harz kurz trockengesaugt und mit Aceton und wenig HBr regeneriert. Bei der Zugabe des Acetons entstanden in exothermer Reaktion tränenreizende Produkte, die sich mit einem Aceton-Überschuß eluieren ließen. Das regenerierte Harz wurde dann bei erhöhter Temperatur bis zur Gewichtskonstanz im Trockenschrank belassen und ohne Vorquellung in der Säule erneut beladen.

Nach der 3., 7. und 10. Regenerierung (B'; C'; D') wurden aliquote Teile des Harzes analysiert (Tab.10). Zur Entfernung des ionisch gebundenen Bromids wurde das Harz zuletzt mit wäßrigem Methanol behandelt (E').

Tabelle 10 C-, H-, N- und Br-Gehalte von mit Brom beladenem Harz I nach der Regenerierung mit Aceton. A′ = unbeladenes Harz I

	% C	% H	% N	% Br	
A′	81.74 81.85	7.09 7.05	4.94 4.85	- -	Harz I
B′	47.65 47.91	4.22 3.81	2.90 2.81	35.42 35.73	3. Regenerat
C′	44.95 45.11	4.35 4.14	2.84 2.77	36.68 37.12	7. "
D′	44.47 44.89	3.99 3.90	2.77 2.74	38.22 37.92	10. "
E′	57.63 57.53	4.75 4.66	3.41 3.38	20.80	eluiert

Aus den Werten der Tabelle 10 ergibt sich folgendes Bild: Wie erwartet tritt die stärkste Veränderung in der Zusammensetzung des Harzes am Anfang auf, wobei der Anteil des kovalent und ionisch gebundenen Broms auf 35.6 Gew.-% ansteigt. Nach der zehnten Regenerierung enthält das Harz ca. 38 % Brom. Etwa die Hälfte davon ist kovalent gebunden (E′); dieser Bromgehalt von 20.8 % (2.6 mVal) entspricht ungefähr dem Stickstoff-Gehalt von 2.43 mVal/g Harz.

Das Harzgewicht stieg bis zur 10. Regenerierung (D′) unter rechnerischer Berücksichtigung der für die Analysen entnommenen Harzproben von 5.00 auf 8.28 g in der lufttrockenen Form. Aus den analytischen Daten wurde eine Gewichtszunahme auf 8.09 g berechnet, die Werte stimmen also gut überein.

Das Harz veränderte sich bei der Beladung äußerlich nur in der Farbe. Die anfangs beobachtete Dunkelfärbung blieb auch nach der Regenerierung erhalten. Die Korngröße veränderte sich nicht.

ie Bromaufnahme des bromierten Harzes I wurde auf folgende eise bestimmt: Auf das in der Säule befindliche Harz wurde romwasser mit einem Bromgehalt von 11.7 g (73 mMol)/ l gegeben. er entbromierte Durchlauf wurde aufgefangen. Der Restbromgehalt er ersten 500 ml sowie der folgenden Fraktionen von je 50 ml urde jodometrisch bestimmt. Die Tropfgeschwindigkeit betrug 00 ml pro Stunde.

us dem 7. und 8. Durchlauf ergaben sich die in Tabelle 11 aufeführten Werte. Die Beladung wurde als beendet angesehen, sobald im Durchlauf eine Bromkonzentration von 160 mg (1 mMol) pro iter erreicht wurde. Die Werte wurden linear interpoliert.

abelle 11 Bromgehalt des Durchlaufs der 7. und 8. Beladung des bromierten Harzes I in mg; ( ) = mg/Liter

eladung	500 ml	+ 50 ml	+ 50 ml	+ 50 ml	Durchbruch nach ml	Aufnahme g Br_2
7.	2.2 (4.4)	0.31 (6.2)	2.4 (48)	32 (640)	615	7.15
8.	2.4 (4.8)	0.30 (6.0)	6.8 (132)	82 (1640)	602	7.04

Die vom gesamten Harz aufgenommene Brommenge von ca. 7 g = 44 mMol entspricht bei einem Stickstoff-Gehalt des gesamten Harzes von 16.2 mMol einer Adduktbildung im Molverhältnis Br_2 : N = 2.7 : 1 . Damit liegt der im Säulenverfahren erhaltene Wert etwas höher als der im batch-Verfahren ermittelte obere Grenzwert (2.5 : 1). Er läßt sich durch die höhere Bromkonzentration in der Lösung (73 mm gegenüber 23 mm Endkonzentration beim batch-Verfahren; Probe 5, Tabelle 9) erklären.

Bei einer Verringerung der Tropfgeschwindigkeit auf 50 ml pro Stunde wurden in der ersten Durchlauffraktion nur noch Spuren

von Brom festgestellt. Bei der Jod-Stärke-Reaktion trat hier nur eine schwache Blaufärbung auf.

6.3.3. Anwendungsmöglichkeiten

Im Rahmen dieser Arbeit konnte eine eingehende Untersuchung der Anwendungsmöglichkeiten des mit Brom beladenen Harzes nicht durchgeführt werden. Deshalb wurden nur einige orientierende Versuche unternommen. Über die Verwendbarkeit von mit Brom beladenen Polymeren auf Pyridin-Basis als Bromierungsmittel berichteten OKAWARA et al.

Aus den vorher beschriebenen Untersuchungen geht hervor, daß Poly-(5-vinyl-8-äthoxy-chinaldin) aus wäßrigen Bromlösungen etwa die Brommenge aufnehmen kann, die seinem eigenen Gewicht entspricht, sodaß sich dieses Harz zur Anreicherung von Brom aus wäßrigen Lösungen eignet.

Die Ausnutzung des adsorbierten Broms für chemische Umsetzungen wurde durch die Reaktion mit Aceton gezeigt. Versuche Brom an Styrol in Eisessig in der Säule anzulagern ergaben, daß der Erfolg sehr stark von den Konzentrationen der Reaktionspartner abhängt. Bei zu hoher Styrolkonzentration blieb das Reaktionsprodukt, das in dem verwendeten Lösungsmittel weniger löslich ist, auf dem Harz zurück. Bei geringerer Styrolkonzentration wurde Brom mit dem Eisessig aus dem Harz eluiert. Mit Eisessig allein wurde das Brom nicht vollständig aus dem Harz entfernt; das Harz mußte dann mit Aceton regeneriert werden.

6.4. Metallionenaufnahme der Harze III, IV, V und VI

6.4.1. Grundlagen

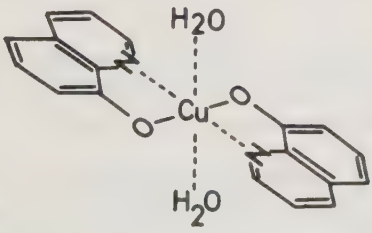
Geht man davon aus, daß bei der Komplexbildung im Polymeren mit 8-Hydroxy-chinolin-Liganden Chelate der gleichen Struktur entstehen wie mit 8-Hydroxy-chinolin selbst, müßten auch hier zwei Chelattypen unterschiedlicher Zusammensetzung und Struktur möglich sein:

1. In Gegenwart eines Überschusses an 8-Hydroxy-chinolin entstehen Chelate mit einem Molverhältnis Ligand : Metall = 2 : 1 (BERG[1]). Dieser Typ wird im folgenden als 2:1-Chelat bezeichnet.

Quantitative Metallionenbestimmungen mit 8-Hydroxy-chinolin werden unter Reaktionsbedingungen ausgeführt, bei denen die 2:1-Chelate entstehen. Aus wäßrigen, schwach sauren oder alkalischen Lösungen fallen mit zweiwertigen Metallionen, z.B. Mg^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, die schwer löslichen, hydratisierten Chelate aus.

Die Struktur des Diaquo-bis-(8-hydroxy-chinolinato)-Zn wurde 1953 von MERRITT röntgenographisch bestimmt. Dieser Komplex zeigt wie das Diaquo-bis-(8-hydroxy-chinolinato)-Cu, dessen Struktur von KRUH und DWIGGINS 1955 nach der gleichen Methode aufgeklärt wurde, einen oktaedrischen Aufbau (Abb. 18):

Abb. 18



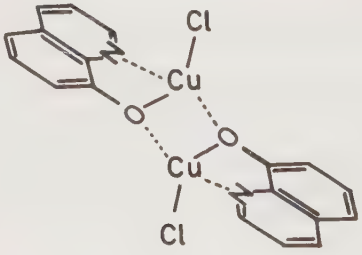
Ober- und unterhalb der Ebene der trans-planar angeordneten 8-Hydroxy-chinolin-Liganden befinden sich zwei Moleküle Wasser, die sich bei Temperaturen über 100° aus dem Komplex entfernen lassen.

PHILLIPS (1956) nimmt an, daß die mit dem Zn- und Cu-Chelat (Abb. 18) isomorphen, hydratisierten Komplexe des zweiwertigen Ni, Pb, Cd und Co die gleiche Konfiguration besitzen.

2. Fällt man dagegen die Chelate des 8-Hydroxy-chinolins in Gegenwart eines Überschusses an Cu- und Halogenid-Ionen (Cl; Br) aus, so erhält man einen Komplex der Zusammensetzung $Cu(C_9H_6NO)Hal$ (FANNING und JONASSEN). Diese Komplexe, die nachfolgend als 2:2-Chelate bezeichnet werden sollen, enthalten kein Kristallwasser. Sie bilden sich in dieser Zusammensetzung sowohl in wasserfreien Medien wie Methanol und Äthanol (HARRIS et al.) bzw. Aceton als auch in wäßriger Lösung.

Die genannten Autoren berichten über die gegenüber den 2:1-Chelaten verringerten magnetischen Momente dieser Komplexe. CATO, FANNING und JONASSEN diskutieren daraufhin eine Struktur, wie sie in Abb. 19 dargestellt ist:

Abb. 19



In Gegenwart anderer Anionen (Nitrat, Perchlorat) entstehen nach FANNING und JONASSEN ebenfalls Komplexe mit höherem Cu-Gehalt; diese sind jedoch teilweise solvatisiert.

Die Metallionenaufnahme im batch-Verfahren erfolgt ebenfalls unter Bedingungen, bei denen die Bildung von 2:2-Chelaten möglich ist (Abschnitt 6.4.3.): in den Lösungen ist stets ein Metallionenüberschuß vorhanden.

Da nicht bekannt war, ob die Liganden der für die Messungen vorgesehenen Harze, wie 8-Hydroxy-chinaldin, 7-Brom-8-hydroxy-chinolin und -chinaldin ebenfalls 2:2-Chelate bilden könnten, wurden an den entsprechenden monomeren Modellsubstanzen die nachfolgend beschriebenen Versuche ausgeführt.

6.4.2. Chelatbildung verschiedener substituierter Derivate des 8-Hydroxy-chinolins in Gegenwart eines Cu^{2+}-Überschusses

Die Cu-Chelate der in Tabelle 12 aufgeführten Liganden wurden aus den salzsauren Lösungen mit einem Überschuß an $CuCl_2$ und NaCl durch langsame Zugabe von gesättigter Natriumacetatlösung ausgefällt. Die Niederschläge wurden nach einiger Zeit abgesaugt, mit Wasser gewaschen und anschließend über Phosphorpentoxid getrocknet.

Zum Vergleich wurden auch einige 2:1-Chelate unter ähnlichen Bedingungen, jedoch mit einem Cu-Unterschuß, hergestellt (Tab.12, Komplexe 1 und 3).

Der Cu-Gehalt der Chelate wurde nach dem Aufschluß mit konzentrierter Salpetersäure komplexometrisch bestimmt (k). Diese Methode war durch geringe Cu-Verluste während des Aufschlusses relativ ungenau; die Rückstände entzündeten sich dabei. Deshalb wurden jeweils mehrere Proben aufgeschlossen und titriert. Die jodometrische Cu-Bestimmung (j) ergab dagegen etwas zu hohe Cu-Werte. Komplex 8 wurde mit einer Mischung aus gleichen Teilen HNO_3, H_2SO_4 und H_2O_2 aufgeschlossen und ergab bei mehreren Proben übereinstimmende Werte.

Komplex 2b wurde nach der Vorschrift von HARRIS et al. aus Komplex 1 und $CuCl_2$ in siedendem Äthanol hergestellt. - Die in Klammern gesetzten Werte in Tabelle 12 beziehen sich auf die theoretischen Cu-Gehalte der entsprechenden Diaquo-Cu-2:1-Chelate.

Die Komplexe 2b und 4 enthielten Chlor. Auf eine quantitative

Chlorid-Bestimmung wurde wegen der möglichen Anwesenheit von Acetat als Anion im 2:2-Chelat verzichtet.

Lediglich bei den Komplexen 1 und 3 wurde nach dem Trocknen bei erhöhter Temperatur ein Gewichtsverlust von 10 bzw. 5 % festgestellt. Die Gewichtsabnahme der anderen Chelate lag unter 1 %. Es muß deshalb angenommen werden, daß diese kein fester gebundenes Wasser enthielten.

Tabelle 12 **Cu-Gehalte verschiedener Chelate von 8-Hydroxy-chinolin-Derivaten**

Komplex Nr.	Ligand	Cu-Überschuß	Halogen	Gew.-% Cu	Farbe des Komplexes
1	8-Hydroxy-chinolin	-	-	gef. 15.0(k) 16.9(j) ber.(16.6)	hellgrün
2	"	+	+	gef. a) 23.9(k) 27.2(j) b) 25.8(k) ber. 26.1	hellbraun
3	8-Hydroxy-chinaldin	-	-	gef. 13.6(k) 17.6(j) ber.(15.7)	hell-rotbraun
4	"	+	+	gef. 20.7(k) ber. 24.6	ockerhellbraun
5	5.7-Dibrom-8-hydroxy-chinolin	+	/	gef. 7.3(k) ber. 15.7 (9.0)	ockergelb
6	5.7-Dibrom-8-hydroxy-chinaldin	+	/	gef. 7.0 ber. 15.2 (8.7)	ockergelb
7	7-Brom-5-acetyl-8-hydroxy-chinolin	+	/	gef. 16.0(k) ber. 17.4	grüngelb
8	7-Brom-5-acetyl-8-hydroxy-chinaldin	+	/	gef. 9.57(k) 11.4(j) ber. 16.4 (9.63)	olivbraun

Aus den Werten der Tabelle 12 ergibt sich eindeutig, daß neben 8-Hydroxy-chinolin auch 8-Hydroxy-chinaldin sowie 7-Brom-8-hydroxy-5-acetyl-chinolin in wäßriger Lösung 2:2-Chelate bilden können. Es kann angenommen werden, daß die gegenüber den theoretischen Werten etwas geringeren Cu-Gehalte auf die gleichzeitige Anwesenheit kleiner Mengen der 2:1-Chelate zurückgehen.

Im Gegensatz dazu bilden 5.7-Dibrom-8-hydroxy-chinolin und -chinaldin sowie 7-Brom-8-hydroxy-5-acetyl-chinaldin eindeutig keine 2:2-Chelate mit Cu^{2+}.

6.4.3. Metallionenaufnahme der Harze im batch-Verfahren

Für die Untersuchung der Metallionenaufnahme wurden bis pH 2.2 Kaliumbiphthalat, bei kleineren pH-Werten Kaliumchlorid enthaltende Pufferlösungen geringer Ionenstärke eingesetzt (KÜSTER; CLARK und LUBS; GREGOR et al.)

Die Metallionen wurden als 0.01 m Lösungen in Form ihrer Salze $CuSO_4$, $ZnSO_4$, $NiCl_2$, $MgSO_4$ und $Al_2(SO_4)_3$ verwendet.

Die Harze wurden in der lufttrockenen Form und in der Korngröße zwischen 0.2 und 0.5 mm eingesetzt.

Analog der von MANECKE und GROHMANN beschriebenen Methode wurden je 150 mg Harz III und IV in 105 ml fassende Polyäthylengefäße eingewogen und mit 1 ml Wasser vorgequollen. Dann wurden je 100 ml Metallsalzlösung eines bestimmten pH-Wertes dazugegeben. Die verschlossenen Gefäße wurden geschüttelt.

Entsprechend wurden je 75 mg Harz V und VI mit 0.5 ml Wasser vorgequollen und mit 50 ml Metallsalzlösung zusammengebracht.

In bestimmten zeitlichen Abständen wurden aliquote Mengen der Lösung entnommen; der Schwermetallionengehalt wurde komplexometrisch bestimmt. Nach der letzten Entnahme wurde das pH der restlichen Lösung gemessen, es wurde als repräsentativ für das pH der gesamten Messung angesehen. - Die Ergebnisse der Metallionenaufnahme sind in den Abbildungen 20, 21, 23 und 24 graphisch dargestellt.

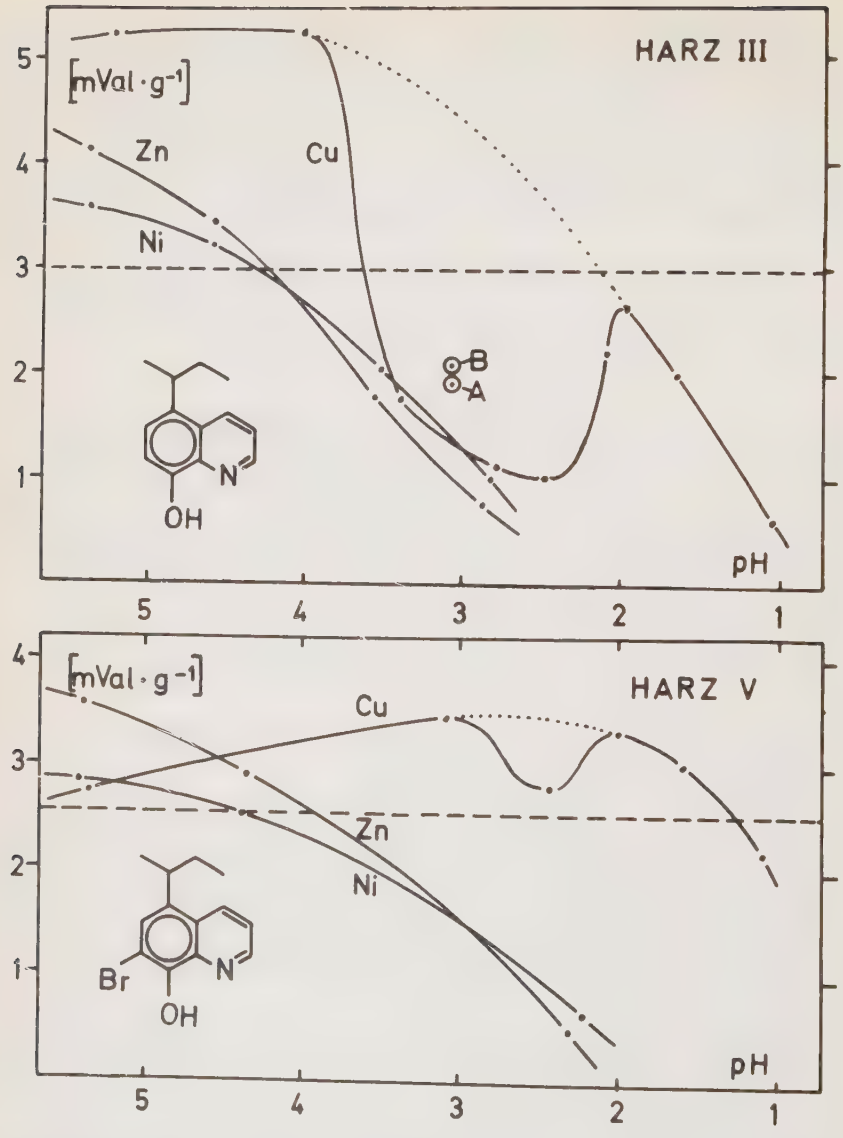


Abb.20 Cu^{2+}-, Ni^{2+}- und Zn^{2+}-Aufnahme von Copolymerisaten aus
5-Vinyl-8-hydroxy-chinolin und DVB = Harz III
5-Vinyl-7-brom-8-hydroxy-chinolin = Harz V
nach 35 Tagen

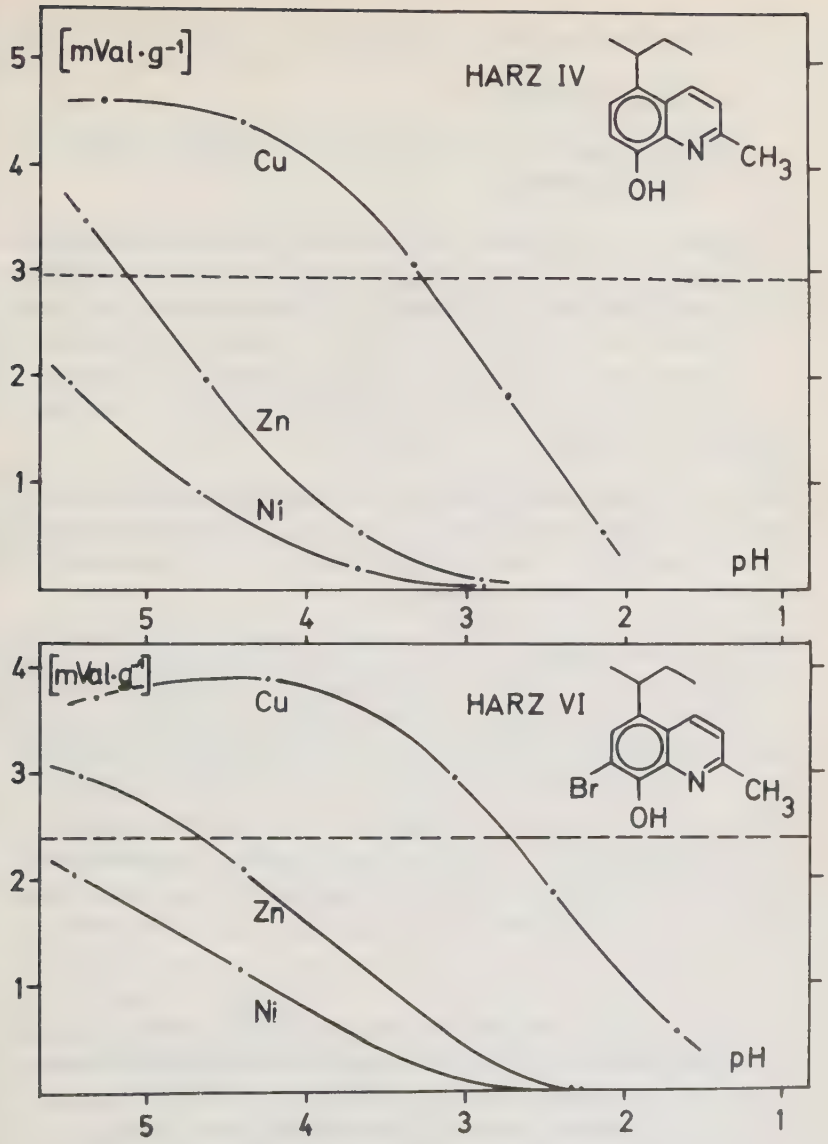


Abb.21 Cu^{2+}-, Ni^{2+}- und Zn^{2+}-Aufnahme von Copolymerisaten aus

5-Vinyl-8-hydroxy-chinaldin und DVB = Harz IV

5-Vinyl-7-brom-8-hydroxy-chinaldin = Harz VI

nach 35 Tagen

6.4.4. Kurvendiskussion

6.4.4.1. Metallionenaufnahme

Mg^{2+} und Al^{3+} wurden aus schwach sauren Lösungen von den Harzen nicht aufgenommen.

Aus Abb. 20 und 21 geht hervor, daß die hier untersuchten Harze in ihrer Cu-Aufnahme bei höheren pH-Werten die für die Bildung von 2:1-Chelaten aus den analytischen Stickstoff-Gehalten errechneten theoretischen Kapazitätsgrenzen (waagerechte gestrichelte Linie) überschreiten. Die Harze nehmen auch Zn verstärkt auf. Ni wird bei höheren pH-Werten von Harz III und V oberhalb der angenommenen Kapazitätsgrenze gebunden.

Damit kann die Metallionenaufnahme der Harze bei höheren pH-Werten nicht mehr allein mit der Bildung von 2:1-Chelaten erklärt werden, sondern es müssen auch Chelate mit höherem Metallionengehalt in den Harzen entstehen.

Eine Erklärung dafür wäre die Bildung von 2:2-Chelaten, die auch mit den entsprechenden monomeren Liganden entstehen. Dieser Komplextyp läßt sich im Harz jedoch nicht direkt nachweisen. Aus der höheren Cu-Aufnahme des Harzes VI, die nach den Ergebnissen aus Tabelle 12 nicht mit der Bildung von 2:2-Chelaten erklärt werden kann, weil der monomere Ligand nur 2:1-Chelate bildet, muß im Harz eine weitere Möglichkeit der Komplexbildung bestehen, bei der eine größere Cu-Menge aufgenommen wird. Möglicherweise bildet sich ein solcher Komplextyp auch in den anderen Harzen aus.

An dieser Stelle soll kurz auf die Unterschiede bei der Komplexbildung im Polymeren und mit frei beweglichen Liganden hingewiesen werden. Nach HERING hängt die Aufnahme von Metallionen bei polymeren Chelatbildnern u.a. von der Beständigkeit der entstehenden Komplexe ab, die für die einzelnen Metallionen unterschiedlich ist. In einem Polymeren mit 8-Hydroxy-chinolin müßten die Liganden bei der Bildung der 2:1- und 2:2-Chelate eine trans-planare Stellung zueinander einnehmen.

Bei der Chelatbildung mit zwei Liganden und einem Metallion lassen sich zwei Stufen formulieren:

$$K_1 = \frac{[L\,M]}{[L][\,M]} \qquad \text{und} \qquad K_2 = \frac{[L_2M]}{[L]\,[L\,M]}$$

Die Komplexbildungskonstanten des 8-Hydroxy-chinolins mit mehreren Metallionenarten wurden u.a. von JOHNSTON und FREISER bestimmt (hier in der reziproken Form angegeben; pK′= -pK):

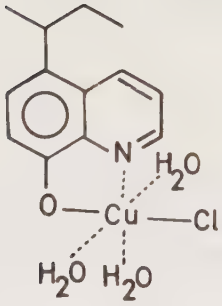
Tabelle 13 Komplexbildungskonstanten

Ligand	Cu^{2+}		Ni^{2+}		Zn^{2+}		Mg^{2+}	
	pK'_1	pK'_2	pK'_1	pK'_2	pK'_1	pK'_2	pK'_1	pK'_2
8-Hydroxy-chinolin	13.49	12.73	11.44	9.94	9.96	8.90	6.38	5.43

Sie sind ein Maß für die Komplexbeständigkeit der in den betreffenden Gleichgewichten gebildeten Komplexe, wobei die Cu-Komplexe die größte Stabilität zeigen. Da in einem Polymeren die Koordinierbarkeit der Liganden wahrscheinlich eingeschränkt ist, wäre hier die Existenz eines 1:1-Komplexes begünstigt.

Die Existenz eines solchen (schwächeren) Komplexes wäre vor allem bei höheren pH-Werten anzunehmen, da in saurerer Lösung die Protonisierung des Ringstickstoffs mit der Komplexbildung konkurriert. Wie bereits erwähnt wurde, nahm das von BERNHARD und GRASS dargestellte Kondensationsharz mit dem relativ geringen 8-Hydroxy-chinolin-Anteil von 1 mVal/g ebenfalls die doppelte Menge an Cu^{2+} auf. Die Autoren erklärten diese Tatsache mit einer Beteiligung von Carboxylgruppen an der Komplexbildung im Harz. Es wäre möglich, daß auch andere Anionen, z.B. Cl^-, zum Ladungsausgleich in den Komplex aufgenommen werden. Da Cu^{2+} in wäßriger Lösung vom Lösungsmittel sechsfach koordiniert ist (COTTON), könnten die restlichen Koordinationsstellen in diesem Komplex am Polymeren mit Lösungsmittelmolekülen besetzt sein (Abb.22; 1:1-Chelat):

Abb. 22



Durch den Wassergehalt wäre ein Komplex dieser Struktur sicher hydrophiler als die 2:2- und 2:1-Chelate, die kein, bzw. nur ein Wassermolekül pro 8-Hydroxy-chinolin enthalten.

Eine sterische Behinderung der Komplexbildung am 7-Brom-8-hydroxy-chinolin wäre bei einem 1:1-Chelat weniger zu erwarten als bei der Bildung eines 2:2-Chelates. Das Harz VI, das diesen Liganden enthält, könnte demnach die ermittelte Cu-Menge auch unter Bildung eines 1:1-Chelates aufgenommen haben.

In Abb.20 fällt bei der Cu-Aufnahme von Harz III (in geringerem Maße auch von Harz V) eine Unstetigkeit des Kurvenverlaufs im pH-Bereich zwischen 2 und 4 auf. Diese Abweichung läßt sich als selektives Kapazitätsminimum für dieses Ion deuten; Zn und Ni werden normal aufgenommen.

Mit der plötzlichen Volumenzunahme des Harzes III bei pH 2.4 (Abb. 13) steigt auch die Cu-Aufnahme wieder an. Bei pH 2 wird der dort mögliche Maximalwert erreicht; im stärker sauren Gebiet entspricht die Cu-Aufnahme dem normalen Verlauf: mit fallendem pH nimmt die Kapazität des Harzes ab. Verlängert man diesen, nach rechts abfallenden Teil der Kurve (Abb. 20) bis zu dem bei pH 4.3 gefundenen Wert (punktierte Linie), so entspricht der Kurvenverlauf dem anderer amphoterer Chelatharze.

Die Diskriminierung des Cu^{2+} kann mit seinem relativ großen Ionenradius (Tab. 14) in Zusammenhang gebracht werden, wenn man diese Reihenfolge auch für die hydratisierten Ionen annimmt:

Tabelle 14 Ionenradien von Cu^{2+}, Ni^{2+} und Zn^{2+} (Å)
nach Goldschmidt (G) und Pauling (P)

Ion	G	P
Cu^{2+}	0.92	-
Ni^{2+}	0.69	0.74
Zn^{2+}	0.68	0.69

Die kleineren Ni- und Zn-Ionen wären bei der Diffusion in das Harzinnere weniger behindert.

Eine Probe des Harzes III mit geringerer Korngröße (0.1 bis 0.2 mm) nahm bei pH 3 eine deutlich größere Cu-Menge auf (Abb. 20, Punkt A) als das gleiche Harz der Siebfraktion 0.2 - 0.5 mm. Diese Probe wurde anschließend noch längere Zeit bei 70° aufbewahrt, um die Einstellung des Gleichgewichtes zu beschleunigen. Es wurde jedoch nur noch eine geringe Erhöhung der Cu-Aufnahme festgestellt (Punkt B).

Die Kapazitätserhöhung mit der Vergrößerung der Harzoberfläche spricht für die Annahme, daß die Chelatbildung im Harzinneren durch die Ausbildung diffusionshemmender Harzoberflächen eingeschränkt oder verhindert wird. Die bei höheren pH-Werten wieder ansteigende Kapazität von Harz III für Cu könnte wiederum mit der Bildung hydrophilerer 1:1-Chelate erklärt werden, die die Diffusion der Cu-Ionen weniger behindern dürften.

6.4.4.2. Einfluß der Kernbromierung auf die Aufnahmekapazität und Austauschgeschwindigkeit der Harze

Der Vergleich der pH-abhängigen Metallionenaufnahme von Harz V und VI mit den Ausgangsharzen zeigt bei kleineren pH-Werten einen deutlichen Kapazitätsanstieg. So beträgt die Cu-Aufnahme von Harz V 2 mVal bei pH 1, die von Harz III nur 0.5 mVal. Einen ähnlichen Unterschied findet man bei den Harzen VI und IV. Das bromierte Harz nimmt 1 mVal bei pH 2, das Aus-

gangsharz dagegen nur 0.25 mVal auf. Auch die Ni- und Zn-Aufnahme nimmt bei kleinen pH-Werten etwas zu.

Die Erhöhung der Cu-Kapazität bromierter polymerer 8-Hydroxychinolin - Derivate im sauren Gebiet gegenüber den nicht bromsubstituierten Ausgangsprodukten entspricht der von BERG und KÜSTENMACHER beobachteten Erhöhung der Stabilität von Chelaten der bromierten monomeren Liganden mit Cu^{2+}.

Die Kernbromierung der Harze wirkt sich andererseits durch die damit verbundene Verringerung der Quellbarkeit im sauren Bereich nachteilig auf die Austauschgeschwindigkeit aus. In Abb. 23 ist die pH-abhängige Cu- und Zn-Aufnahme des Harzes V nach verschiedenen Zeitpunkten dargestellt.

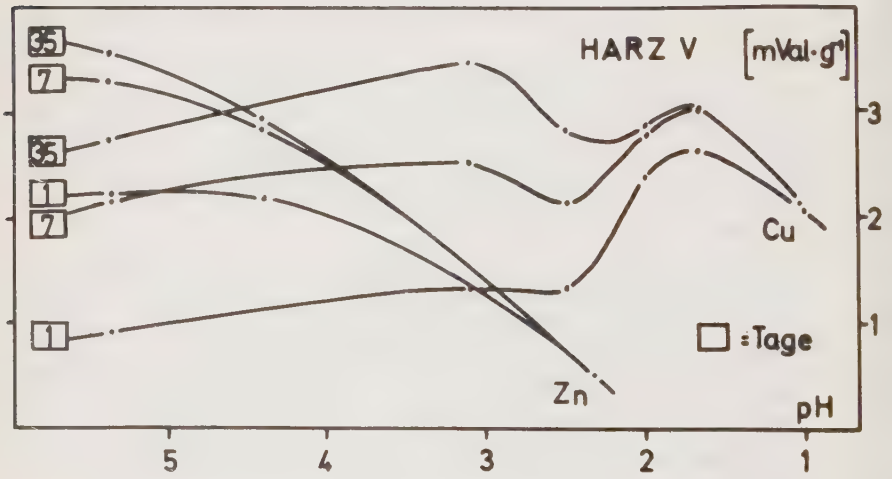


Abb. 23 Zeitabhängige Cu- und Zn-Aufnahme von Harz V

Während die Zn-Aufnahme erst oberhalb von pH 4 deutlich verzögert erscheint, nimmt das Harz Cu schon oberhalb pH 2 langsamer auf. durch diesen kinetischen Effekt kehrt sich die in vielen amphoteren Harzen beobachtete Reihenfolge der Metallionenaufnahme, die auch der Größe der Komplexbildungskonstanten entspricht, bei höheren pH-Werten um. Hier ist die Kapazität des Harzes für Zn größer als für Cu.

Die relativ schnelle Cu-Aufnahme des Harzes, die bei kleinen pH-Werten (1 bis 2) mit Kapazitäten zwischen 2 und 3 mVal/g Harz erfolgt, sowie das konstante Harzvolumen in diesem Bereich läßt dieses Harz für selektive Trennungen von Cu von anderen Metallen in der Säule geeignet erscheinen. Nach dem Verlauf der Zn-Aufnahme wird dieses Ion vom Harz in dem genannten pH-Bereich nicht mehr aufgenommen.

Alle hier untersuchten Harze nehmen, jedenfalls im Bereich kleiner pH-Werte, Cu vor Ni und Zn auf. Auffallend ist jedoch die Veränderung der Reihenfolge von Ni und Zn im mittleren pH-Bereich bei den Harzen III und V. Zn wird hier bei höherem, Ni bei niedrigerem pH bevorzugt aufgenommen (Abb. 20).

Die Metallionenaufnahme ist reversibel. Die aufgenommenen Metallionen lassen sich aus den Harzen mit 5 n Säure quantitativ entfernen. Die komplexometrisch bestimmten Metallionengehalte der Eluate stimmten mit den im batch-Verfahren erhaltenen Werten gut überein. In einigen eluierten, mit Salpetersäure aufgeschlossenen Harzproben wurde kein Metall mehr nachgewiesen.

6.4.4.3. Zeitabhängige Metallionenaufnahme der Harze

Eine Gegenüberstellung der Metallionenaufnahmegeschwindigkeiten der hier untersuchten Harze bei verschiedenen pH-Werten (Abb. 24, Seite 70) zeigt, daß die Gleichgewichtseinstellung bei Ni und Zn nach ca. einer Woche beendet ist. Bei Harz III, IV und VI ist auch die Cu-Aufnahme in dieser Zeit nahezu vollständig. Eine langsamere Ionenaufnahme wird hauptsächlich bei Harz V beobachtet.

Bei kleinen pH-Werten, im Bereich der größten Quellbarkeit der Harze, ist die Metallionenaufnahme bei allen Harzen schon nach ungefähr einem Tag beendet.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die hier beschriebenen Copolymerisate aus Derivaten des 5-Vinyl-8-hydroxy-chinolins mit

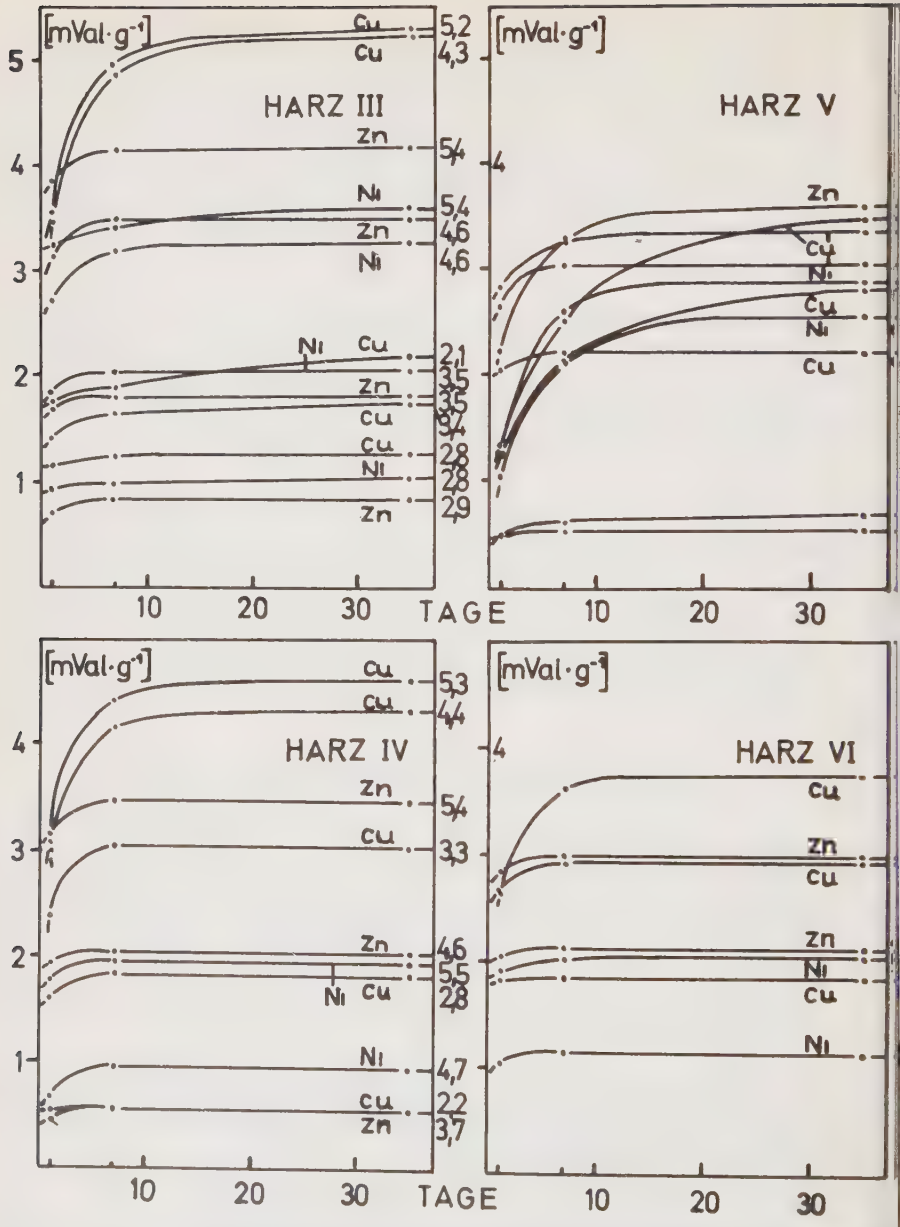


Abb. 24 Zeitabhängige Cu-, Zn- und Ni-Aufnahme der Harze III bis VI bei unterschiedlichen pH-Werten (= Dezimalzahl abgerundet)

Divinylbenzol deutlich mehr Cu, Ni und Zn aus wäßrigen Lösungen verschiedener pH-Werte im sauren Bereich aufnehmen, als es nach den analytischen Stickstoffwerten bei der Bildung von 2:1-Chelaten (Ligand : Metall) möglich wäre. Als Ursache dafür wird die Bildung von Chelaten mit höheren Metallionengehalten angesehen.

Experimenteller Teil

1. Friedel-Crafts-Acetylierung von 8-Hydroxy-chinolin und -chinaldin

1.1. 8-Hydroxy-5-acetyl-chinolin

Diese Verbindung wurde nach der von ROSENMUND und KARST angegebenen Methode hergestellt. Pro Ansatz wurden 1.5 Mol 8-Hydroxy-chinolin eingesetzt.

1.2. 8-Hydroxy-2-methyl-5-acetyl-chinolin (1)

In einem 2-l-Kolben mit Luftkühler, Trockenrohr und Gasableitung werden 160 g (1 Mol) 8-Hydroxy-chinaldin in 500 ml trokkenem Nitrobenzol gelöst. Unter äußerer Kühlung werden 100 ml (1.4 Mol) Acetylchlorid dazugegeben. Der zunächst ausfallende gelbe Niederschlag löst sich nach der portionsweisen Zugabe von 400 g wasserfreiem $AlCl_3$ wieder auf. Die Lösung wird 15 Stunden lang bei 85° gehalten und danach auf 1.5 kg Eis + 200 ml konz. HCl gegossen. Das Nitrobenzol wird durch Wasserdampf entfernt. Aus der auf ein Volumen von 2 l eingeengten Lösung fallen nach der Zugabe weiterer 100 ml konz. HCl gelbliche Nadeln aus, die nach Stehen über Nacht abgesaugt werden. Beim Nachwaschen mit 2 n HCl entsteht aus den Nadeln exotherm eine feinkristalline Form des Produktes. Dieses wird aus Wasser / HCl umkristallisiert. Das Hydrochlorid von 1 enthält nach der Elementaranalyse 1.5 bis 2 Mol Wasser. Bei der Vakuumsublimation entsteht das wasserfreie gelbe Hydrochlorid.

Die wäßrige Lösung des Hydrochlorid-Hydrats wird mit konz. NaOH rasch alkalisch gemacht. Dann wird bis zum Auftreten einer Trübung CO_2 eingeleitet. Die Lösung wird filtriert. Die freie Acetylverbindung fällt beim weiteren Einleiten von CO_2 aus, wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, über H_2SO_4 getrocknet und aus Benzin (Kp. 110-140°) umkristallisiert; nach dem Sublimieren ist die Substanz farblos und schmilzt bei 83.5°. Die Ausbeute beträgt 131 g; ca. 10 g werden nach 1.3. zusätzlich erhalten (insgesamt 70 %).

$C_{12}H_{11}NO_2$	ber.	C 71.63	H 5.51	N 6.96
(201.2)	gef.	C 71.74	H 5.20	N 6.86

1.3. 8-Hydroxy-2-methyl-7-acetyl-chinolin (2)

Die vereinigten wäßrigen salzsauren Filtrate von 1.2. werden bis zur Ausscheidung eines festen Produktes eingedampft, um überschüssige HCl zu entfernen. Nach dem Verdünnen auf ein Volumen von 3 Litern werden zuerst verd. NaOH und dann Na-Acetat-Lösung dazugegeben, bis sich wenig ausgefallenes Aluminiumhydroxid nicht mehr auflöst. Der Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat mit 5 mal 200 ml Chloroform ausgeschüttelt. Die dunkelgrüne Chloroform-Lösung wird eingedampft und der Rückstand aus wenig 5 n HCl umkristallisiert. Nacheinander fallen die Hydrochlorid-Hydrate von 1 als derbe Kristalle und von 2 als feine Nadeln aus. Diese werden in Petroläther aufgeschlämmt, wobei sich $2 \cdot HCl \cdot H_2O$ durch Dekantieren abtrennen läßt. Es wird durch Umkristallisieren aus 2 n HCl gereinigt. Die Ausbeute beträgt bis zu 5 %.

$C_{12}H_{11}NO_2 \cdot HCl \cdot H_2O$	ber.	C 56.57	H 5.52	Cl 13.86	N 5.48
(255.7)	gef.	C 56.50	H 5.62	Cl 13.37	N 5.27

Beim Sublimieren i.Vak. entsteht das gelbe wasserfreie Hydrochlorid.

Das freie 2 wird wie 1 ausgefällt und gereinigt. Der Schmelzpunkt der grünlich gefärbten Substanz liegt bei 100° (subl.).

$C_{12}H_{11}NO_2$	ber.	C 71.63	H 5.51	N 6.96
(201.2)	gef.	C 71.45	H 5.62	N 6.98

2. Kernbromierung

2.1. 7-Brom-8-hydroxy-5-acetyl-chinolin (3)

18.7 g (0.1 Mol) 8-Hydroxy-5-acetyl-chinolin werden in 500 ml Wasser suspendiert und durch tropfenweise Zugabe von 2 n HBr

gelöst. Dann werden unter starkem Rühren die wäßrige Lösung von 20 g KBr und 5.56 g $KBrO_3$ und dann schnell 30 ml 48 proz. HBr zugegeben. Nach einigen Sekunden fällt ein nadeliger Niederschlag aus, der nach einstündigem Stehen abgesaugt wird. Der Niederschlag wird mit Wasser, wenig Äthanol und Äther gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert. 3 ist schwach rosa gefärbt. Ausbeute = 23.8 g = 89 %. Schmp.= 180°.

$C_{11}H_8BrNO_2$	ber.	C 49.65	H 3.03	Br 30.03	N 5.26
(266.1)	gef.	C 49.63	H 2.94	Br 29.97	N 5.20

2.2. 7-Brom-8-hydroxy-2-methyl-5-acetyl-chinolin (4)

20.1 g (0.1 Mol) 1 werden wie bei 2.1. beschrieben umgesetzt und ergeben 22 g gelborange gefärbte Nadeln = 78 % Ausbeute. Das Rohprodukt wird ebenfalls aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 192° (subl.)

$C_{12}H_{10}BrNO_2$	ber.	C 51.45	H 3.60	Br 28.53	N 5.00
(280.1)	gef.	C 51.69	H 3.59	Br 28.47	N 4.86

Die Alkalisalze der Verbindungen 1 bis 4 erhält man durch Zugabe von konz. wäßrigem Alkali zu den alkoholischen Lösungen. Die hellgelben Salze werden mit Alkohol und Äther gewaschen. Die Alkalisalze fallen auch aus den stark alkalischen wäßrigen Lösungen aus.

3. Verätherung der Phenolgruppen

A1 Äthyläther

3.1. 8-Äthoxy-5-acetyl-chinolin

Diese Verbindung wurde nach der von ROSENMUND und KARST angegebenen Vorschrift hergestellt. Nach dem Filtrieren der in siedendem Benzin gelösten Substanz über neutrales Aluminiumoxid wurde die Verbindung in farblosen Kristallen erhalten.

3.2. 8-Äthoxy-2-methyl-5-acetyl-chinolin (5)

In einem 1-l-Vierhalskolben mit Kühler, Rührer und zwei Tropftrichtern werden 40.2 g (0.2 Mol) 1 in 200 ml Äthanol gelöst und mit 12 g (0.2 Mol) KOH in 50 ml Wasser zum Sieden erhitzt. Innerhalb von drei Stunden werden zugleich 32 ml (0.4 Mol) Äthyljodid sowie 23 g (0.4 Mol) KOH in 70 ml Wasser zugetropft und noch weitere zwei Stunden erwärmt. Das Äthanol wird anschließend abdestilliert. Es werden 100 ml Wasser zugegeben und die alkalische Lösung mit Chloroform extrahiert. Die Chloroform-Phase wird bis zur neutralen Reaktion mit Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wird abdestilliert. Der dunkel gefärbte Rückstand wird aus Benzin umkristallisiert. Die siedende Benzinlösung wird über neutrales Aluminiumoxid filtriert, wobei die gefärbten Nebenprodukte vom Adsorbens zurückgehalten werden. Farblose Kristalle, Schmp. 120°; die Ausbeute beträgt 35.4 g = 77 %.

$C_{14}H_{15}NO_2$	ber.	C 73.34	H 6.59	N 6.11
(229.3)	gef.	C 73.36	H 6.66	N 5.99

3.3. 7-Brom-8-äthoxy-5-acetyl-chinolin (6)

53.2 g (0.2 Mol) 3 werden in das Natriumsalz überführt, mit 200 ml Wasser, 100 ml Dioxan und 78 ml (0.6 Mol) Diäthylsulfat unter Rühren zum Sieden erhitzt. Innerhalb von fünf Stunden wird die konz. wäßrige Lösung von 1 Mol NaOH zugetropft. Danach wird noch weitere zwei Stunden gerührt und dann das Dioxan i.Vak. abdestilliert. Nach der Zugabe von Wasser wird der Rückstand mit Chloroform extrahiert. Das Chloroform wird abgezogen und das zurückbleibende dunkle Öl bei 15 Torr destilliert; dabei tritt Zersetzung ein. Das gelbliche Destillat wird aus Benzin umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 5 g = 8.5 %; Schmp. 85°.

$C_{13}H_{12}BrNO_2$	ber.	C 53.08	H 4.11	Br 27.17	N 4.76
(294.2)	gef.	C 53.30	H 4.03	Br 27.10	N 4.73

3.4. 7-Brom-8-äthoxy-2-methyl-5-acetyl-chinolin (7)

60.6 g (0.2 Mol) 4 werden wie bei 3.3. beschrieben umgesetzt. Eine Destillation des Rohproduktes ist hier jedoch nicht erforderlich; 7 läßt sich durch Umkristallisieren bzw. Filtrieren über Aluminiumoxid reinigen. Die Ausbeute beträgt 29 g = 47 % ; Schmp. 109.5°(Benzin 90-100°).

$C_{14}H_{14}BrNO_2$	ber.	C 54.56	H 4.58	Br 25.93	N 4.55
(308.2)	gef.	C 54.29	H 4.67	Br 26.03	N 4.51

A2 N-Alkylierungsprodukte

3.5. 1-Äthyl-5-acetyl-chinolinium-8-hydroxylat (11)

Bei der Umsetzung 3.1. entsteht 11 neben 8-Hydroxy-5-acetyl-chinolin als rot gefärbte Verbindung. Sie wird nach der Abtrennung des Äthyläthers mit wenig Chloroform aus der alkalischen wäßrigen Mutterlauge ebenfalls mit Chloroform extrahiert; 11 löst sich darin nur wenig. Nach dem Abziehen des Chloroforms wird der Rückstand aus Äthanol/Benzol umkristallisiert. 11 löst sich gut in Wasser und Äthanol.

$C_{13}H_{13}NO_2$	Granatrote Nadeln, Schmp. 225-230° (zers.)
(215.1)	Molgewicht 215 (massenspektrometrisch)

3.6. 7-Brom-1-äthyl-5-acetyl-chinolinium-8-hydroxylat (12)

12 wird aus der alkalischen Mutterlauge der Umsetzung 3.3. mit Chloroform extrahiert und aus Äthanol umkristallisiert. Die ebenfalls granatroten Nadeln schmelzen unter Zersetzung wie 11 bei 225-230°; 12 ist in Äthanol etwas weniger löslich als 11. Das massenspektrometrisch bestimmte Molgewicht der Verbindung beträgt 294 g/Mol.

$C_{13}H_{12}BrNO_2$	ber.	C 53.08	H 4.11	Br 27.17	N 4.76
(294.2)	gef.	C 53.29	H 4.02	Br 26.98	N 4.93

B Benzyläther

3.7. 8-Benzyloxy-5-acetyl-chinolin (8)

65 g (0.35 Mol) 8-Hydroxy-5-acetyl-chinolin werden in 220 ml Methanol gelöst, 23 g (0.4 Mol) KOH in 70 ml Wasser und 77 g (0.45 Mol) Benzylbromid dazugegeben. Innerhalb einer Stunde wird die Lösung zum Sieden erwärmt. Dann werden noch einmal 12 g KOH in Methanol hinzugefügt. Aus der rötlich gefärbten Reaktionsmischung wird nach einer weiteren Stunde das Methanol abdestilliert und die zurückbleibende wäßrige Phase mit Chloroform extrahiert. Nach Abziehen dieses Lösungsmittels wird der kristalline Rückstand mit wenig Äther etwa eine Stunde lang im Eisbad stehen gelassen und dann abgesaugt und mit Äther gewaschen. 8 wird aus Äthanol oder Benzin umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 46 g =47 %. Schmp. 137° aus Benzin

$C_{18}H_{15}NO_2$	ber.	C 77.96	H 5.45	N 5.05
(277.3)	gef.	C 78.21	H 5.31	N 5.15

3.8. 8-Benzyloxy-2-methyl-5-acetyl-chinolin (9)

65 g (0.33 Mol) 1 werden in einem 1-l-Dreihalskolben mit Rührer, Kühler und Tropftrichter in 250 ml Äthanol gelöst und mit 20 g (0.35 Mol) KOH in 100 ml Wasser versetzt. In die siedende Lösung werden innerhalb von drei Stunden 57 g (0.33 Mol) Benzylbromid eingetropft, dann werden noch einmal 5 g KOH in 10 ml Wasser und 17 g (0.1 Mol) Benzylbromid dazugegeben. Das Reaktionsgemisch wird wie bei 3.7. aufgearbeitet und das Rohprodukt aus Dioxan umkristallisiert.

Ausbeute 63 g = 66 % Schmp. 153° (subl.)

$C_{19}H_{16}NO_2$	ber.	C 78.33	H 5.88	N 4.81
(291.4)	gef.	C 78.17	H 5.95	N 4.78

3.9. 7-Brom-8-benzyloxy-2-methyl-5-acetyl-chinolin (10)

Wie bei 3.8. beschrieben werden 28 g (0.1 Mol) 4 mit der entsprechenden Menge Benzylbromid umgesetzt.

Ausbeute 19.5 g = 53 % Schmp. 106° (aus Äthanol)

$C_{19}H_{16}BrNO_2$	ber.	C 61.61	H 4.36	Br 21.58	N 3.78
(370.3)	gef.	C 61.79	H 4.35	Br 21.48	N 3.85

Die Äthyl- und Benzyläther sind farblos.

Die mit Chloroform extrahierten alkalischen Lösungen werden zur Rückgewinnung unumgesetzter Ausgangsverbindung mit Essigsäure neutralisiert. Die Substanzen werden über ihre Hydrochloride gereinigt.

4. Darstellung der 5-(1-Hydroxyäthyl)-chinolin-Derivate durch Reduktion der Acetylverbindungen mit $NaBH_4$

4.1. Umsetzung der 8-Äthoxy- und 8-Benzyloxy-Verbindungen

0.2 Mol der Acetylverbindung werden in wenig heißem Dioxan gelöst und 0.5 g NaOH zugegeben. Dann werden innerhalb von zwei Stunden 10 g $NaBH_4$ in 40 ml 0.1 n NaOH zugetropft. Nach einer weiteren Stunde wird das Dioxan i.Vak. entfernt. Die wäßrige Phase wird von dem als zähes Öl vorliegenden Borsäurekomplex dekantiert. Der Komplex wird in der Kälte vorsichtig mit 1 n HCl zesetzt. Die gelb gefärbte saure Lösung wird filtriert und in überschüssige, eisgekühlte 1 n NaOH gegossen. Das meist ölige Produkt wird mit Chloroform extrahiert und nach Abziehen dieses Lösungsmittels umkristallisiert (Wasser = W.; Äthanol = A.; Benzin Kp. 90-100° = Bn.)

4.1.1. 8-Äthoxy-5-(1-hydroxyäthyl)-chinolin·H_2O (13)

aus 8-Äthoxy-5-acetyl-chinolin. Das i.Vak. entwässerte ölige Produkt kristallisiert an feuchter Luft als Monohydrat aus.

Ausbeute 83 % ; Schmp. 55 - 63° (W.)

$C_{13}H_{15}NO_2 \cdot H_2O$	ber.	C 66.36	H 7.28	N 5.95
(235.3)	gef.	C 66.44	H 7.18	N 5.86

4.1.2. 8-Äthoxy-2-methyl-5-(1-hydroxyäthyl)-chinolin (14)
aus 5 ; Ausbeute 87 % ; (Bn.) ; Schmp. 130° (subl.)

$C_{14}H_{17}NO_2$	ber.	C 72.70	H 7.41	N 6.06
(231.3)	gef.	C 72.71	H 7.42	N 6.05

4.1.3. 7-Brom-8-äthoxy-5-(1-hydroxyäthyl)-chinolin (15)
aus 6 ; Ausbeute 84 % ; (A.) ; Schmp. 101° (subl.)

$C_{13}H_{14}BrNO_2$	ber.	C 52.73	H 4.77	Br 26.99	N 4.73
(296.2)	gef.	C 52.94	H 4.91	Br 26.85	N 4.75

4.1.4. 7-Brom-8-äthoxy-2-methyl-5-(1-hydroxyäthyl)-chinolin
(16) aus 7 ; Ausbeute 83 % ; (A.) ; Schmp. 114 - 115° (subl.)

$C_{14}H_{16}BrNO_2$	ber.	C 54.22	H 5.20	Br 25.76	N 4.52
(310.2)	gef.	C 54.08	H 5.28	Br 26.00	N 4.38

4.1.5. 8-Benzyloxy-5-(1-hydroxyäthyl)-chinolin (17)
aus 8 ; Ausbeute 90 % ; (A.) ; Schmp. 142° (subl.)

$C_{18}H_{17}NO_2$	ber.	C 77.40	H 6.13	N 5.01
(279.3)	gef.	C 77.18	H 6.18	N 5.10

4.1.6. 8-Benzyloxy-2-methyl-5-(1-hydroxyäthyl)-chinolin (18)
aus 9 ; Ausbeute 83 % ; (A.) ; Schmp. 155 - 156°

$C_{19}H_{19}NO_2$	ber.	C 77.79	H 6.53	N 4.77
(293.4)	gef.	C 77.79	H 6.78	N 4.68

4.1.7. 7-Brom-8-benzyloxy-2-methyl-5-(1-hydroxyäthyl)-chinolin
(19) aus 10; Ausbeute 85 % ; (A.) ; Schmp. 115 - 116°

$C_{19}H_{18}BrNO_2$	ber.	C 61.30	H 4.87	Br 21.47	N 3.76
(3.72.3)	gef.	C 61.39	H 5.07	Br 21.18	N 3.64

4.2. Reduktion der Acetylverbindungen mit freier Phenolgruppe

Je 0.2 Mol der Alkalisalze von 8-Hydroxy-5-acetyl-chinolin, 1, 2 und 4 werden bei 40° in Wasser gelöst. Dann wird die Lösung von 0.2 Mol $NaBH_4$ in 50 ml 0.1 n NaOH hinzugefügt. Nach 16 stdg. Reaktionszeit werden noch einmal 0.05 Mol $NaBH_4$ dazugegeben. Dann wird die Lösung im Wasserbad eine Stunde lang auf 60° erwärmt. Die abgekühlte Lösung wird vorsichtig mit 1 n HCl angesäuert und anschließend mit Natriumcarbonatlösung neutralisiert. Die ausgefallenen Produkte werden abfiltriert und mit Wasser gewaschen.

Die Substanzen 1 und 4 können auch in siedendem Dioxan (4.1.) reduziert werden.

4.2.1. 8-Hydroxy-2-metyl-5-(1-hydroxyäthyl)-chinolin (20) aus 1

Das Rohprodukt wird aus Benzin umkristallisiert und schmilzt bei 113 - 114°; die Ausbeute beträgt 75 % .

$C_{12}H_{13}NO_2$	C 70.92	H 6.45	N 6.89
(203.2)	C 70.79	H 6.41	N 6.88

4.2.2. 7-Brom-8-hydroxy-2-methyl-5-(1-hydroxyäthyl)-chinolin (21) aus 4 ; aus A.-Petroläther lachsfarbene Nadeln, Schmp.133°; Ausbeute 69 %.

$C_{12}H_{12}BrNO_2$	C 51.06	H 4.29	Br 28.31	N 4.96
(282.3)	C 51.36	H 4.18	Br 28.36	N 4.98

4.2.3. 8-Hydroxy-5-(1-hydroxyäthyl)-chinolin (22)

Das Umsetzungsprodukt mit 8-Hydroxy-5-acetyl-chinolin besteht aus mehreren Substanzen, aus denen 22 durch Erwärmen mit A. herausgelöst wird. Die Ausbeuten schwanken stark, sie liegen

maximal bei etwa 70 %. Schmp. 108°.

$C_{11}H_{11}NO_2$	ber.	C 69.83	H 5.86	N 7.40
(189.2)	gef.	C 69.73	H 5.67	N 7.74

4.2.4. 7-Brom-8-hydroxy-5-(1-hydroxyäthyl)-chinolin (23)

aus 3; aus Benzin hellrosa gefärbte Nadeln, Schmp. 138°. Die Reaktionstemperatur sowie die Qualität des verwendeten $NaBH_4$ scheinen die Bildung dieser Verbindung zu beeinflussen; die Ausbeuten schwanken deshalb sehr stark. Als Nebenprodukt entsteht 25.

$C_{11}H_{10}BrNO_2$	ber.	C 49.28	H 3.76	Br 29.80	N 5.22
(268.1)	gef.	C 49.08	H 3.67	Br 29.98	N 5.18

4.2.5. Verbindung 24

a) 24 wird aus dem mit Äthanol extrahierten Rückstand der Umsetzung 4.2.3. durch dessen Umkristallisieren aus Aceton gewonnen und durch Sublimation weiter gereinigt. Schmp. 214°.

b) Bei der Reduktion von 8-Hydroxy-5-acetyl-chinolin mit $NaBH_4$ in siedendem Dioxan/Wasser und in Gegenwart der entsprechenden Menge Alkali erhält man nach der Zerstörung des Borsäurekomplexes und Neutralisierung der sauren Lösung ein Öl, das nach der Zugabe von Aceton teilweise kristallisiert (24).

Das massenspektrometrisch bestimmte Molgewicht beträgt 344 ; die daraus abgeleitete Summenformel wird durch die Elementaranalyse bestätigt.

$C_{22}H_{20}N_2O_2$	ber.	C 76.72	H 5.85	N 8.13
(344.4)	gef.	C 76.46	H 5.84	N 8.39

4.2.6. Verbindung 25

25 entsteht bei der Umsetzung 4.2.4. oder in größeren Mengen analog 4.2.5.b) als ockerfarbenes, in Benzin fast unlösliches Produkt. Die Verbindung läßt sich durch Umkristallisieren nicht vollständig reinigen; sie zersetzt sich beim Schmp. 256°.

25 hat ein Molgewicht 423 (massenspektrometr.) Die daraus abgeleitete Summenformel ist analog zu 24 $C_{22}H_{19}BrN_2O_2$ (423.3)

5. Veresterung mit Acetanhydrid

5.1. 8-Acetoxy-5-(1-acetoxyäthyl)-chinolin (26)

18.9 g (0.1 Mol) 22 werden mit 100 ml Acetanhydrid (A) und 1 ml Piperidin fünf Std. lang am Rückfluß erhitzt. Die bei der Reaktion entstehende Essigsäure wird laufend über eine Vigreux-Kolonne abdestilliert; zuletzt wird überschüssiges A im Wasserstrahlvakuum entfernt. Der ölige Rückstand wird in Benzin (90/100°) gelöst. Beim Abkühlen der erwärmten Lösung fallen farblose Kristalle aus, die erneut aus Petroläther umkristallisiert werden. Schmp.75°; Ausbeute 21 g = 75 %

$C_{15}H_{15}NO_4$	ber.	C 65.93	H 5.53	N 5.13
(273.3)	gef.	C 65.97	H 5.61	N 5.14

5.2. 7-Brom-8-acetoxy-5-(1-acetoxyäthyl)-chinolin (27)

Aus 26,8 g (0.1 Mol) 23 entstehen nach der bei 5.1. angegebenen Methode 20.4 g (58 %) 27 . Aus Benzin fallen harte hellrote Kristalle aus. Schmp 122°.

$C_{15}H_{14}BrNO_4$	ber.	C 51.15	H 4.01	Br 22.69	N 3.98
(352.2)	gef.	C 51.27	H 3.96	Br 22.88	N 4.05

5.3. 8-Äthoxy-5-(1-acetoxyäthyl)-chinolin (28)

23.5 g (0.1 Mol) 13 werden durch Erwärmen i.Vak. entwässert und wie bei 5.1. verestert. Schmp. 103° (Benzin); Ausbeute 24.1 g = 93 % .

$C_{15}H_{17}NO_3$	ber.	C 69.48	H 6.61	N 5.40
(259.3)	gef.	C 69.64	H 6.61	N 5.41

Die Veresterungen können auch ohne die Verwendung von Piperidin mit den gleichen Ergebnissen durchgeführt werden.

6. Pyrolyse

6.1. Apparatur

Die Apparatur besteht aus einem von außen beheizten waagerechten Glasrohr ("JENAer Glas") von 20 cm Länge und 2 cm Ø . Durch einen Langschliff ("14.5") werden 100 ml Inertgas/min (auf Normaldruck umgerechnet) zugeführt. Vor einer Verengung am anderen Ende des Glasrohres befinden sich zwischen Quarzwollepfropfen 5 cm Aluminium (AGS)-Kontakt der Körnung 1-2 mm. Es schließt sich ein mit Quarzwolle locker beschickter Raum von ca. 400 ml Inhalt an; ein mit Watte beschicktes Rohr führt zur Pumpe. Der Druck beträgt ca. 1 Torr, der Kontakt hat eine Temperatur von 210°.

6.2. Darstellung der Vinylverbindungen

Durch den Langschliff werden schnell 1.5 g der Ausgangsverbindung als Preßling oder Sinterstück in das Pyrolyserohr eingeführt. Dort schmilzt die Substanz und wird von einem weiteren, vor dem Kontakt befindlichen Quarzwollepfropfen aufgenommen und verdampft dort. Nach dem Passieren des Katalysators schlägt sich die Vinylverbindung meist kristallin nieder. In neun Stunden können je nach Flüchtigkeit der Ausgangsverbindung 10 bis 40 g durchgesetzt werden. Bei der Neubeschickung des Pyrolyserohres mit Ausgangsverbindung wird die Beheizung nicht unterbrochen; der Katalysator färbt sich dunkel, er ist jedoch auch dann noch wirksam.

Die Pyrolysate werden in Aceton gelöst. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand in siedendem Petroläther (Pä.; Kp. 40 - 80°) gelöst (bei höher schmelzenden Vinylverbindungen kann auch Benzin (Bn.) verwendet werden) und über neutrales Aluminiumoxid filtriert.

6.2.1. 8-Acetoxy-5-vinyl-chinolin (29) aus 26

Da diese Verbindung mit 30 verunreinigt war, wurden C,H,N-Werte und Schmelzpunkt nicht bestimmt. Im IR-Spektrum trat eine Carbonylschwingung bei 1767 cm^{-1} (KBr) auf.

$C_{13}H_{11}NO_2$ (213.2)

6.2.2. 8-Hydroxy-5-vinyl-chinolin (30)

29 wird mit Sodalösung verseift. Dazu wird der Ester in wenig Chloroform gelöst und mit überschüssiger verdünnter wäßriger Na_2CO_3-Lösung eine Stunde lang unter gelegentlichem Umschütteln stehen gelassen. Die Lösung wird mit Essigsäure neutralisiert. 30 wird mit Chloroform aufgenommen und nach Abziehen des Lösungsmittels i.Vak. sublimiert. Schmp. 89°; Ausbeute 60 %

$C_{11}H_9NO$	ber. C 77.17	H 5.30		N 8.18		
(171.2)	gef. C 77.04	H 5.31		N 8.07		

6.2.3. 7-Brom-8-hydroxy-5-vinyl-chinolin (31) aus 27

$C_{11}H_8BrNO$	ber. C 52.83	H 3.22	Br 31.05	N 5.60	Schmp. 155° (Methanol)	
(250.1)	gef. C 52.62	H 3.46	Br 31.24	N 5.72	Ausb. 10 %	

6.2.4. 8-Äthoxy-5-vinyl-chinolin (32) aus 13; 28

$C_{13}H_{13}NO$	ber. C 78.36	H 6.58	N 7.03	Schmp. 89° (Pä.)	
(199.3)	gef. C 78.45	H 6.81	N 6.85	Ausbeute 96 %	

6.2.5. 8-Äthoxy-2-methyl-5-vinyl-chinolin (33) aus 14

$C_{14}H_{15}NO$	ber. C 78.84	H 7.09	N 6.57	Schmp. 86° (Pä.)	
(213.3)	gef. C 78.94	H 7.21	N 6.63	Ausbeute 92 %	

6.2.6. 7-Brom-8-äthoxy-5-vinyl-chinolin (34) aus 15

$C_{13}H_{12}BrNO$	ber. C 56.13	H 4.35	Br 28.73	N 5.04	Schmp. 33° (Pä.)	
(278.2)	gef. C 56.11	H 4.38	Br 28.82	N 4.90	Ausbeute 55 %	

6.2.7. 7-Brom-8-äthoxy-2-methyl-5-vinyl-chinolin (35) aus 16

$C_{14}H_{14}BrNO$	ber. C 57.56	H 4.83	Br 27.35	N 4.80	Schmp. 53° (Pä.)	
(292.2)	gef. C 57.27	H 5.12	Br 27.34	N 4.81	Ausbeute 58 %	

6.2.8. 8-Benzyloxy-5-vinyl-chinolin (36) aus 17

$C_{18}H_{15}NO$	ber. C 82.73	H 5.79	N 5.36	Schmp. 58° (Pä.)	
(261.3)	gef. C 82.87	H 5.71	N 5.44	Ausbeute 83 %	

6.2.9. 8-Benzyloxy-2-methyl-5-vinyl-chinolin (37) aus 18

$C_{19}H_{17}NO$	ber. C 82.88	H 6.22	N 5.09	Schmp. 102° (Pä.)	
(275.4)	gef. C 82.97	H 6.16	N 5.19	Ausbeute 50 %	

7. Darstellung von 2- und 4-(Hydroxyäthyl)-chinolin-Derivaten

7.1. Ausgangsverbindungen

7.1.1. 8-Hydroxy-4-methyl-chinolin (8-Hydroxy-lepidin)

Diese Verbindung wurde nach der Vorschrift von PHILLIPS et al. (1949) aus o-Aminophenol und Vinylmethylketon hergestellt.

7.1.2. 8-Benzyloxy-2-formyl-chinolin und
7.1.3. 8-Benzyloxy-4-formyl-chinolin wurden nach den Angaben von BÜCHI et al. durch Benzylierung von 8-Hydroxy-chinaldin bzw. -lepidin und anschließende Selenoxidation der 2- und 4-Methylgruppen der Benzyläther hergestellt.

7.2. Grignard-Synthesen

a) Grignard-Lösung: In der üblichen Weise werden aus 5 g Mg in Äthyläther mit 28 g Methyljodid bzw. durch Einleiten von trockenem Methylbromid Grignard-Lösungen hergestellt; zu den Lösungen werden jeweils 50 ml trockenes Dioxan gegeben und die Lösungen auf ca. 100 ml eingeengt.

b) 7.85 g (0.03 Mol) der Formylverbindung werden in der Wärme in 150 ml trockenem Dioxan gelöst. Innerhalb einer Stunde wird die etwas abgekühlte Lösung in die Grignard-Lösung eingetropft. Die Mischung wurd noch eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Anschließend wird mit Eis/NH_4Cl zersetzt und mit Chloroform extrahiert. Nach Abziehen der Lösungsmittel wird der ölige Rückstand in Benzin gelöst und über neutrales Aluminumoxid filtriert.

7.2.1. 8-Benzyloxy-2-(1-hydroxyäthyl)-chinolin (38)

$C_{18}H_{17}NO_2$	ber. C 77.40	H 6.13	N 5.01	Schmp. 104° (subl.)
(279.3)	gef. C 77.66	H 6.08	N 4.96	Ausbeute 4.5 g (54%)

7.2.2. 8-Benzyloxy-4-(1-hydroxyäthyl)-chinolin (39)

$C_{18}H_{17}NO_2$	ber. C 77.40	H 6.13	N 5.01	Schmp. 112° (Heptan)
(279.3)	gef. C 77.68	H 6.29	N 5.08	Ausbeute 3.3 g (39%)

7.3. 8-Hydroxy-2-(1-hydroxyäthyl)-chinolin (40)

2.8 g (0.01 Mol) 38 werden mit 100 ml 5 n HCl 15 min lang am Rückfluß gekocht. Der Benzylalkohol wird abdestilliert. Die abgekühlte saure Lösung wird mit Sodalösung neutralisiert. Das rohe Produkt wird mit Chloroform aufgenommen, mit Wasser gewaschen. Nach Abziehen des Chlf. wird aus Benzin umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 1.6 g = 84 %. Schmp. 139°.

$C_{11}H_{11}NO_2$	ber.	C 69.83	H 5.86	N 7.40
(189.2)	gef.	C 70.01	H 5.84	N 7.57

7.4. 8-Acetoxy-2-(1-acetoxyäthyl)-chinolin (41)

Analog 5.1. werden 1.5 g (8 mMol) 40 mit Acetanhydrid umgesetzt. Der Rückstand wird aus Benzin umkristallisiert und durch Filtrieren über eine Schicht neutrales Aluminiumoxid gereinigt. Mit Fe(III) tritt keine Färbung auf, und die Substanz ist dünnschichtchromatographisch einheitlich. Sie schmilzt im Bereich von 65 bis 72°.

Massenspektrometrisch zeigt die Substanz erwartungsgemäß keinen Molpeak. Bei 231 (M-42) tritt ein starker, und bei 189 und 188 zwei weitere, schwächere Peaks auf, woraus man auf das Vorliegen des Di-esters schließen kann. Die analytischen C- und H-Werte weichen von den berechneten Werten ab.

$C_{15}H_{15}NO_4$	ber.	C 65.93	H 5.53	N 5.13
(273.3)	gef.	C 66.85	H 5.92	N 5.16

7.5. 8-Benzyloxy-4-acetyl-chinolin (42)

Das Pyrolysat aus 1.4 g (5 mMol) 39 ist ein gelbes Öl uneinheitlicher Zusammensetzung. Nach der Zugabe von 2 ml Äther und Kühlen fallen gelbe Kristalle aus, die aus Benzin mehrmals umkristallisiert werden. Die Ausbeute beträgt ca. 100 mg. Schmp. 118 - 120°. Molgewicht 277 (massenspektrometrisch)

$C_{18}H_{15}NO_2$ (277.3) N 5.05 (ber.) 5.13 (gef.)

Da 42 sich nur schlecht reinigen ließ, wurde es debenzyliert (7.6.).

7.6. 8-Hydroxy-4-acetyl-chinolin (43)

80 mg 42 werden mit 10 ml 5 n HCl gekocht. Die Lösung wird auf 2 ml eingeengt. Es fällt ein orange gefärbtes Hydrochlorid von 43 , Schmp. 186°, aus.

Dieses wird in Wasser gelöst; nach der Zugabe von Natriumacetat-Lösung kristallisiert die Hydroxyverbindung in langen dünnen gelben Nadeln aus. Diese werden durch Sublimation gereinigt. Molgewicht 187 g/Mol (massenspektrometrisch). Schmp. 110°.

$C_{11}H_9NO_2$	ber.	C 70.58	H 4.85	N 7.48
(187.2)	gef.	C 70.87	H 4.78	N 7.25

Diese Substanz ist identisch mit dem von DREY et al. durch Abbau von Thiostrepton erhaltenen 8-Hydroxy-4-acetyl-chinolin. Der Schmelzpunkt der Verbindung wurde von diesen Autoren mit 110 - 113° angegeben.

7.7. Umsetzung von 8-Benzyloxy-chinaldin und -lepidin mit Formaldehyd

7.7.1. 8-Benzyloxy-2-(1.3-dihydroxyisopropyl)-chinolin (44)

25 g (0.1 Mol) 8-Benzyloxy-2-methyl-chinolin (7.1.) werden mit 20 ml 35 proz. Formaldehydlösung und 40 ml Äthanol 60 Stunden lang am Rückfluß gekocht. Dann wird das Reaktionsprodukt i.Vak. von überschüssigem Formaldehyd, von Wasser und Äthanol befreit. Das zurückbleibende gelbliche Öl kristallisiert nach der Zugabe von Äther aus. Das Produkt wird aus Aceton umkristallisiert. 44 ist in Benzin schwer löslich. Ausbeute 17.5 g = 57 %; Schmp. 145°

$C_{19}H_{19}NO_3$	ber.	C 73.77	H 6.19	N 4.53
(309.4)	gef.	C 74.09	H 6.21	N 4.55

7.7.2. 8-Benzyloxy-4-(1.3-dihydroxyisopropyl)-chinolin (45)

Unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie bei 7.7.1 entstehen 15 g 45 aus 25 g 8-Benzyloxy-4-methyl-chinolin (Ausbeute 52 %).

Schmp. 220°; $C_{19}H_{19}NO_3$ (309.4) gef. C 73.58 H 6.11 N 4.41

7.7.3. 8-Benzyloxy-2-(2-hydroxyäthyl)-chinolin (46)

16.5 g (66 mMol) 8-Benzyloxy-2-methyl-chinolin werden in der Wärme in 25 ml Äthanol und 10 ml Wasser gelöst. Innerhalb von 40 Stunden werden portionsweise 5.5 ml 35 proz. Formaldehydlösung in die siedende Lösung gegeben und noch weitere 20 Stunden am Rückfluß gekocht. Nach dem Abziehen der Lösungsmittel wird der Rückstand aus Benzin umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 4.1 g = 22 % ; 46 schmilzt bei 89 - 90°.

$C_{18}H_{17}NO_2$	ber.	C 77.40	H 6.13	N 5.01
(279.3)	gef.	C 77.66	H 5.98	N 4.96

8. Chelate verschiedener 8-Hydroxy-chinolin-Derivate mit Cu^{2+}

8.1. Cu^{2+}-Überschuß

a) Je 5 mMol der in Tabelle 12, Seite 60, aufgeführten Chinolin-Derivate werden in 50 ml Wasser suspendiert und mit überschüssiger konz. HCl gelöst. Dann werden die wäßrigen Lösungen von 0.5 g NaCl und 2.5 g (15 mMol) $CuCl_2 \cdot 2\ H_2O$ (p.a.) dazugegeben. Die Lösung wird im Wasserbad auf 70° erwärmt. Die Chelate werden durch tropfenweise Zugabe von Natriumacetat-Lösung ausgefällt. Nach einer Stunde werden die Niederschläge abgesaugt, mit Wasser gewaschen und i.Vak. über Phosphorpentoxid getrocknet.

b) 1 g des Komplexes 1 (Tab.12) wird mit 2 g $CuCl_2 \cdot 2\ H_2O$ in 50 ml Äthanol (techn. absolut) 24 Stunden lang am Rückfluß gekocht. Danach wird der nun hellbraune Niederschlag abgesaugt, mit Äthanol gewaschen und über $CaCl_2$ getrocknet (Komplex 2b).

8.2. Cu^{2+}-Unterschuß

a) 20 mMol 8-Hydroxy-chinolin und -chinaldin werden wie bei 8.1. beschrieben, jedoch in Gegenwart von 9 mMol $CuCl_2$, ausgefällt (Komplexe 1 und 3).

b) 3 mMol 24 werden in überschüssiger 1 n HCl gelöst und in Gegenwart von 1.5 mMol $CuCl_2$ mit Acetat ausgefällt.

8.3. Aufschluß der Chelate

a) Je 50 mg der Cu-Komplexe 1 bis 7 (Tab.12) werden in einem kleinen Kjeldahl-Kolben, der mit einem eingesetzten Trichter abgeschlossen ist, mit 2 ml konz. HNO_3 über einer Flamme erhitzt, bis die Entwicklung von Stickoxiden beendet ist. Der trockene Rückstand verglimmt, der Rest wird mit 2 Tropfen HNO_3 aufgenommen und mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt.

b) Komplex 8 wird mit der Mischung (3 ml) aus gleichen Teilen H_2SO_4, HNO_3 und H_2O_2 (30 proz.) aufgeschlossen. Der Rückstand wird auf 100 ml verdünnt.

8.4. Cu-Bestimmung

a) komplexometrisch: Aliquote Mengen der bei 8.3. erhaltenen Aufschlüsse werden mit 0.01 m Titriplex(III)-lösung mit Murexid als Indikator komplexometrisch bestimmt.

b) jodometrisch: 200 mg des Chelates werden in einem verschließbaren Erlenmeyer-Kolben in der Wärme mit wenig 2 n HCl gelöst, mit O_2-freiem Wasser auf ca. 100 ml aufgefüllt und 2 g KJ dazugegeben. Nach 15 min. Stehen wird das ausgeschiedene J_2 mit 0.1 n Thiosulfat titriert.

9. Polymerisation

9.1. Homopolymerisation

Etwa 100 mg der Vinylverbindungen 30 bis 37 (Tab.4) werden im offenen Gefäß über ihre Schmelzpunkte erhitzt und dann einen Tag lang bei 90° aufbewahrt. Aus 33 bi 37 entstehen glasartig harte Produkte; das Polymerisat von 33 ist rot gefärbt.

Die Polymerisate lösen sich in Methanol oder Aceton und zeigen im Dünnschichtchromatogramm neben unveränderter Vinylverbindung oligomere und polymere Anteile (Laufmittel Aceton).

31 zersetzt sich beim Erwärmen über den Schmelzpunkt (156°); aus 29 und 30 entstehen keine Polymerisate.

9.2. Copolymerisation (Darstellung der Harze)

In einer dickwandigen Glasampulle werden das Monomere, der Vernetzer und der Initiator, evtl. unter Zugabe von Lösungsmittel, unter äußerer Kühlung mit fl. N_2 evakuiert. Die Mischung wird mit N_2-Gas wiederholt gespült und evakuiert und danach i.Vak. bis zum Schmelzen der Mischung vorsichtig erwärmt. Nach erneutem Abkühlen wiederholt sich der Spülvorgang; schließlich wird die Ampulle i.Vak. abgeschmolzen. Die geschmolzenen Mischungen werden 2 Tage lang bei 65° polymerisiert

Die Harze werden in einer Schlagmühle zerkleinert und 2 Tage lang mit Toluol und danach mit Aceton in einer Soxhlet-Apparatur extrahiert.

9.2.1. Harz I

7.1 g (33.3 mMol) 8-Äthoxy-2-metyl-5-vinyl-chinolin (33) werden zusammen mit 2.6 g techn. Divinylbenzol (DVB) und 15 mg Azobisisobutyronitril (ABN) polymerisiert. Aus dem Polymerisat werden 2.1 g niedermolekulare Anteile extrahiert.

9.2.2. Harz II

9.7 g (33.3 mMol) 7-Brom-8-äthoxy-2-methyl-5-vinyl-chinolin (34) werden mit der gleichen Menge DVB und ABN, die bei 9.2.1. eingesetzt wurde, polymerisiert (1.7 g extrahierbare Anteile im Harz).

9.2.3. Harz III_o

5.2 g (20 mMol) 8-Benzyloxy-5-vinyl-chinolin (36) werden mit 435 mg DVB in Gegenwart von 20 mg ABN copolymerisiert. Extrakt = 230 mg .

9.2.4. Harz IV_o

5.5 g (20 mMol) 8-Benzyloxy-2-methyl-5-vinyl-chinolin (37) werden mit der gleichen Vernetzer- und Initiatormenge wie bei 9.2.3., aufgrund des hohen Schmelzpunktes des Monomeren jedoch unter Zugabe von 1.5 g Benzol, polymerisiert. Der Anteil an niedermolekularen Produkten beträgt 400 mg .

Es werden jeweils mehrere Ansätze unter gleichen Bedingungen

hergestellt und gemeinsam weiterverarbeitet. - Die Elementaranalysen der bei 100° getrockneten Harze sind in Tabelle 7 angegeben.

9.3. Entbenzylierung der Harze III_o und IV_o

9.3.1. Harz III

In einer Destillationsapparatur werden 10 g Harz III_o mit 100 ml 5 n HCl zum Sieden erhitzt, wobei Benzylalkohol und Salzsäure abdestillieren. Nach 30 Minuten wird 5 Minuten lang Wasserdampf in die Reaktionsmischung eingeleitet. Die restliche Lösung wird vom Harz dekantiert; dieses wird erneut mit 5 n HCl behandelt und anschließend in eine Säule mit Frittenboden überführt. Das Harz wird dort mit 500 ml 1 n $HClO_4$ behandelt, auf einer Glasfilternutsche kurz trockengesaugt und mit 20 ml Aceton gewaschen. Dabei quillt das Harz auf. Das Harz wird bis zur Gewichtskonstanz an der Luft getrocknet.

9.3.2. Harz IV

Dieses Harz wird analog Harz III aus Harz IV_o erhalten.

Die Elementaranalysen der Harze in der lufttrockenen Perchlorat-Form sind in Tabelle 8 enthalten.

9.4. Kernbromierung der Harze III und IV

9.4.1. Harz V

In einem Schliff-Erlenmeyer-Kolben werden 2 g Harz III (analyt. N-Gehalt = 4.2 %) in 100 ml Wasser + 3 ml 48 proz. HBr + 5 g KBr eine Stunde lang stehen gelassen. Dann wird die Lösung von 330 mg $KBrO_3$ hinzugefügt und der verschlossene Kolben geschüttelt. Das bromierte Harz wird anschließend in der Säule mit 300 ml 1 n HBr behandelt und liegt nun in der Bromid-Form vor. Die überschüssige Lösung wird durch Absaugen entfernt.

9.4.2. Harz VI

2 g Harz IV (N-Gehalt = 4.12 %) werden analog Harz III mit 225 mg $KBrO_3$ bromiert. - Analysenwerte in Tabelle 8

10. Untersuchung der Harze

10.1. Schüttvolumina

Je 300 mg der Harze I bis VI werden in zylindrischen Gefäßen mit einem daran befindlichen graduierten Zylinder (Ø 5 mm) mit Lösungen unterschiedlicher pH-Werte ins Gleichgewicht gesetzt. Danach werden die Harze in die Meßzylinder sedimentiert und durch Rütteln bis zur Volumenkonstanz verdichtet. Das pH wird elektrometrisch bestimmt.

10.2. Bromaufnahme

10.2.1. Einwaage

Harz I lädt sich elektrostatisch auf. Die genaue Dosierung einer bestimmten Harzmenge ist daher schwierig (Tab.9; A).

10.2.2. Bromgehalt der Lösungen

Die Bromgehalte der Lösungen sind in Tabelle 9 angegeben. Die Bromlösungen werden durch Auflösen von Brom, DAB 6 , in deionisiertem Wasser hergestellt. Der Bromgehalt wird nach Zugabe von überschüssigem KJ durch Titration mit 0.1 n Thiosulfat bestimmt.

10.2.3. Regenerierung

Die Regenerierung des mit Brom beladenen Harzes I erfolgt

a) in der Säule durch langsame Zugabe von 100 ml Aceton + 10 ml 48 proz. HBr. Die Reaktionsprodukte werden mit 100 ml Aceton eluiert, oder
b) das vorgetrocknete Harz wird in die Aceton-HBr-Mischung eingetragen und anschließend in der Säule mit frischem Aceton eluiert.

Das Harz wird dann bei 100° getrocknet.

10.2.4. Hydrolyse

2 g des regenerierten Harzes werden zur Entfernung der im Harz vorhandenen Bromidionen 6 Stunden lang mit 100 ml 50 proz. wäßrigem Methanol (V/V) erwärmt. Die Lösung wird stündlich erneuert. Anschließend wird das Harz noch mit Methanol/Wasser in einer Säule eluiert.

10.3. Metallionenaufnahme

Genau 150 mg-Portionen der lufttrockenen Harze III und IV (in der Perchlorat-Form; Korngröße 0.2 bis 0.5 mm) werden in Polyäthylengefäße eingewogen und mit 1 ml Wasser einen Tag lang vorgequollen. Danach werden 100 ml gepufferter 0.01 m Metallsalzlösung dazugegeben. Die Gefäße werden geschüttelt. - Entsprechend werden je 75 mg Harz V und VI mit 0.5 ml Wasser vorbehandelt und mit 50 ml der Salzlösung geschüttelt. - Die Pufferlösungen verschiedener pH-Werte sind 0.05 m an Kaliumbiphthalat bzw. Kaliumchlorid.

In zeitlichen Abständen werden je 10 (bzw. 5) ml Lösung entnommen. Der Metallionengehalt wird komplexometrisch bestimmt. Der im Harz befindliche Anteil (E) läßt sich aus dem Anfangsgehalt der Lösung (A) sowie den Gehalten der entnommenen Proben (x) nach folgender Formel errechnen:

$$E = A - x_1 - x_2 \cdots - [B - (n-1)]\, x_n \qquad [\text{mMol}]$$

Für Harz III und IV ist B = 10.1; für Harz V und VI = 5.05 . Die erhaltenen E-Werte werden auf 1 g Harz umgerechnet. Die Ergebnisse sind in den Abb. 20 und 21 graphisch dargestellt.

Die pH-Werte der restlichen Lösungen werden elektrometrisch bestimmt. - Die Elution der Metallionen aus den beladenen Harzen erfolgt mit 4 mal 1 ml 5 n Säure / 150 mg Ausgangsharz.

-

Die Schmelzpunkte wurden mit einem KOFLER-Heiztisch-Mikroskop bestimmt. Die Spektren wurden mit einem Varian M-66 Massenspektrometer, Varian A-60A analyt. NMR-Spektrometer sowie einem Perkin-Elmer-IR-Spektrometer aufgenommen. Die pH-Werte wurden mit einer Einstab-Meßkette (Glaselektrode HA; Schott & Gen.,Mainz) und einem Präzisions-pH-Meter (pH 35; Knick) bestimmt. Die C,H,N- und Halogen-Analysen wurden von mikroanalyt. Labor. des Instituts für Organische Chemie der Freien Universität Berlin ausgeführt.

Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Darstellung polymerisierbarer Derivate des 8-Hydroxy-chinolins sowie die Untersuchung der daraus hergestellten vernetzten Copolymerisate, die

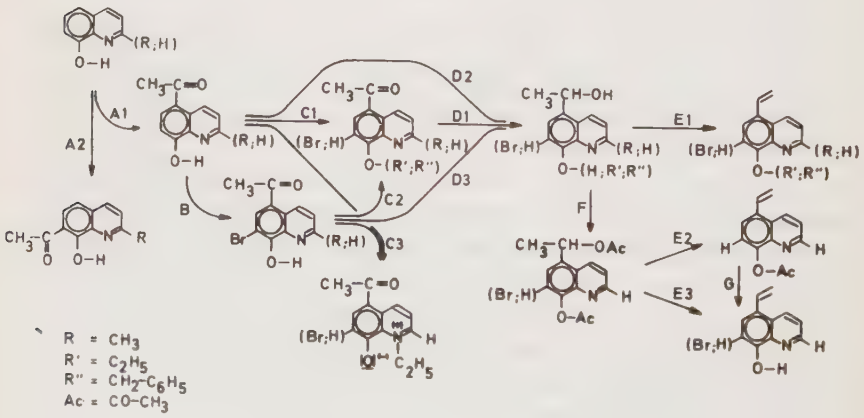
a) Schwermetallionen unter Bildung von Chelaten und
b) molekulares Brom als Addukt

aus wäßrigen Lösungen aufnehmen könnten.

Im ersten Teil der Arbeit wird die Darstellung der Monomeren beschrieben. Die Darstellung der Copolymerisate mit Divinylbenzol, die Bromaufnahme sowie die Metallionenaufnahme der Polymeren wird in den darauffolgenden Abschnitten behandelt.

1. Die Monomeren

Die monomeren Vinylderivate des 8-Hydroxy-chinolins wurden nach dem folgenden Schema aus den entsprechenden 5-Acetyl-Verbindungen erstmalig dargestellt. 5-Acetyl-8-hydroxy- sowie -8-äthoxy-chinolin waren bereits bekannt.



8-Hydroxy-chinolin und -chinaldin wurden nach Friedel-Crafts acetyliert (A1;A2). Die 5-Acetyl-Derivate ließen sich in 7-

Stellung des Chinolinringes bromieren (B). Mit Äthyljodid bzw. Diäthylsulfat und Benzylbromid entstanden die Phenoläther (C1; C2) und N-Alkylierungsprodukte (C3). Mit Natriumborhydrid wurden die Acetylverbindungen (D1;D2;D3) zu den 5-(1-Hydroxy-äthyl)-Derivaten (Carbinole) reduziert. Die 8-Alkyloxy-5-vinyl-chinoline entstanden bei der Pyrolyse (E1) direkt aus den Carbinolen. Vinyl-chinoline mit freier 8-Hydroxy-Gruppe wurden aus den Estern (F) entweder direkt (E3) oder über ein Zwischenprodukt (E3) erhalten (G).

Die Darstellung der in 2-Stellung Methyl- und/oder in 7-Stellung Brom-substituierter Vinyl-chinoline war aus den folgenden, bekannten Gründen interessant:

2-Methyl-8-hydroxy-chinolin bildet mit Aluminium- und Erdalkaliionen in schwach saurer wäßriger Lösung keine Chelate. Deshalb war anzunehmen, daß auch Polymere mit dieser Gruppierung diese Ionen nicht aufnehmen könnten (Selektivität gegenüber Schwermetallionen).

Bromsubstitution von 8-Hydroxy-chinolin in 5- und 7-Stellung erhöht die Komplexstabilität von Cu-Chelaten in saurer Lösung. Damit bestand die Möglichkeit, die Kapazität von 8-Hydroxy-chinolin-Harzen im stärker sauren Gebiet zu vergrößern.

A) Bei der Friedel-Crafts-Acetylierung von 8-Hydroxy-chinaldin (2-Methyl-8-hydroxy-chinolin) mit Aluminiumchlorid war in geringer Menge neben 5-Acetyl-8-hydroxy-chinaldin das 7-Acetyl-Derivat entstanden. Da dieses mit Al^{3+} ebenfalls kein Chelat bildet, ließ es sich aus der neutralisierten wäßrigen Mutterlauge isolieren. Diese Verbindung konnte jedoch nicht verätherт oder reduziert werden; sie war deshalb zur Darstellung einer Vinylverbindung nicht geeignet. Die Struktur der beiden neuen Acetyl-chinaldine wurde NMR-spektrometrisch bewiesen.

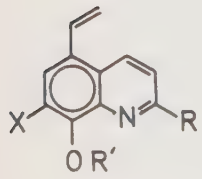
B) 5-Acetyl-8-hydroxy-chinolin und -chinaldin wurden in bromwasserstoffsaurer Lösung mit einer Bromat/Bromid-Lösung in 7-Stellung bromiert.

C) Zur Darstellung von Polymeren mit der Fähigkeit, Brom aus wäßrigen Lösungen aufzunehmen, schienen die Verbindungen mit einer 8-Äthoxy-Gruppierung geeignet, da 8-Äthoxy-chinolin mit Brom Addukte bildet. Die 5-Acetyl-8-hydroxy-chinolin-Derivate wurden deshalb nach bekannten Methoden äthyliert. Als Nebenprodukte entstanden dabei die rot gefärbten N-Äthyl-Derivate.

Vinyl-chinoline mit freier 8-Hydroxy-Gruppe polymerisierten nicht; zur Darstellung von Polymerisaten mit chelatbildenden Eigenschaften wurden daher die unter milden Bedingungen spaltbaren Benzyläther verwendet. 5-Acetyl-8-benzyloxy-chinolin-Derivate entstanden bei der Umsetzung der Phenole mit Benzylbromid.

D) Die Reduktion der 5-Acetyl-8-alkyloxy-chinolin-Derivate mit Natriumborhydrid verlief in Dioxan/Wasser mit guten Ausbeuten. Aus 5-Acetyl-8-hydroxy-chinolin und seinem 7-Brom-Derivat, nicht jedoch aus den in 2-Stellung Methyl-substituierten Verbindungen, entstanden hauptsächlich Kondensationsprodukte unbekannter Konstitution. Zur Darstellung der Vinylderivate mußten Carbinole mit freier 8-Hydroxy-Gruppe verestert werden (F).

E) Folgende, in der Literatur noch nicht beschriebene Vinylderivate des 8-Hydroxy-chinolins wurden aus den Carbinolen und Estern bei der Pyrolyse am Aluminiumoxid-Kontakt erhalten:



29	R = H	R' = $CO-CH_3$	X = H
30	R = H	R' = H	X = H
31	R = H	R' = H	X = Br
32	R = H	R' = C_2H_5	X = H
33	R = CH_3	R' = "	X = H
34	R = H	R' = "	X = Br
35	R = CH_3	R' = "	X = Br
36	R = H	R' = $CH_2-C_6H_5$	X = H
37	R = CH_3	R' = "	X = H

Versuche, auch 2- und 4-Vinyl-8-benzyloxy-chinolin durch thermische Dehydratisierung von 2- bzw. 4-(1-Hydroxyäthyl)-8-benzyloxy-chinolin herzustellen, blieben erfolglos. Aus der zuletzt genannten Verbindung entstand bei der Pyrolyse durch Dehydrierung 4-Acetyl-8-benzyloxy-chinolin. - Die Carbinole waren durch Grignard-Reaktion von 2- bzw. 4-Formyl-8-benzyloxy-chinolin mit Methylmagnesiumjodid neu hergestellt worden.

2. Polymerisate

Die Vinylverbindungen 32 bis 37 polymerisierten bereits beim Erwärmen über ihre Schmelzpunkte. Als nicht polymerisierbar erwiesen sich dagegen 29, 30 und 31 .

Mit Ausnahme von 32 ließen sich die polymerisierbaren Vinylverbindungen mit technischem Divinylbenzol als Vernetzer zu mechanisch stabilen Produkten copolymerisieren. Aus den Copolymerisaten mit 36 und 37 wurden die Benzylreste mit 5 n HCl quantitativ abgespalten, sodaß diese Polymerisate nun Metallionen aufnehmen konnten. Da 7-Brom-8-benzyloxy-5-vinyl-chinolin und -chinaldin bei der Pyrolyse der entsprechenden Carbinole nicht entstanden waren, wurden die zuletzt genannten Copolymerisate mit freier 8-Hydroxy-Gruppe nachträglich bromiert.

Quellungsverhalten der Copolymerisate

Der Einfluß des pH-Wertes der umgebenden Lösung auf das Harzvolumen wurde bestimmt. Bei allen Harzen wurde bei kleineren pH-Werten eine Vergrößerung der Schüttvolumina beobachtet; der Volumenanstieg ist mit der Zunahme der Löslichkeit des 8-Hydroxy-chinolins im sauren Gebiet vergleichbar, jedoch beginnt die Volumenzunahme der Harze durch den Einfluß des Vernetzers erst im stärker sauren Bereich. Die nachträglich bromierten Harze zeigten gegenüber den Ausgangsharzen mit gleichem Vernetzergehalt eine deutlich verminderte Volumenzunahme.

Bromaufnahme

Das Copolymerisat von 33 mit Divinylbenzol nahm Brom aus wäßrigen Lösungen, ca. 2 mMol Brom pro mMol Chinolin, reversibel

auf. Das adsorbierte molekulare Brom ließ sich aus dem Harz durch chemische Umsetzung mit Aceton entfernen. Bei der ersten Brombeladung wurden Brom verbrauchende Nebenreaktionen am Harz festgestellt.

Metallionenaufnahme

Die Harze mit freier 8-Hydroxy-Gruppe wurden in der Salzform (Harz III und IV als Perchlorate, Harz V und VI als Bromide) für die Messungen verwendet. Sie nahmen im batch-Verfahren aus gepufferten 0.01 m Cu^{2+}-, Ni^{2+}- und Zn^{2+}-Lösungen diese Ionen in höherem Maße auf, als nach den analytisch bestimmten Stickstoffgehalten der Harze bei der Bildung von Chelaten mit einem Liganden : Metall-Verhältnis von 2 : 1 zu erwarten war. Cu wurde von den Harzen bevorzugt aufgenommen. Die höchste bei diesen Harzen beobachtete Kapazität lag bei 5.3 mVal/g Harz in der Perchlorat-Form. Der Stickstoffgehalt dieses Harzes - ein entbenzyliertes Copolymerisat von 36 mit Divinylbenzol in der Perchlorat-Form - betrug nur 3 mVal/g Harz.

Als Erklärung für die erhöhte Metallionenaufnahme wird die Bildung von Chelaten in den Harzen diskutiert, die ein äquimolares Verhältnis von Ligand zu Metall aufweisen. Es ist bekannt, daß (monomeres) 8-Hydroxy-chinolin in Gegenwart eines Cu^{2+}-Überschusses ein Chelat der Zusammensetzung Ligand : Metall = 2 : 2 bildet. Dieses Chelat enthält außerdem zwei einwertige Anionen. Auch unter den Bedingungen des batch-Verfahrens wäre somit die Bildung von 2:2-Chelaten möglich.

Es konnte gezeigt werden, daß auch einige Derivate des 8-Hydroxy-chinolins, wie 8-Hydroxy-chinaldin und 7-Brom-8-hydroxy-5-acetyl-chinolin, in Gegenwart eines Cu^{2+}-Überschusses 2:2-Chelate bilden, während mit 5.7-Dibrom-8-hydroxy-chinolin und -chinaldin sowie mit 7-Brom-8-hydroxy-5-acetyl-chinaldin nur die normalen 2:1-Chelate entstehen. Da man aus dem vorhergehenden annehmen kann, daß das Harz, das als Liganden die Gruppierung 7-Brom-8-hydroxy-chinaldin enthält, die in 5-Stellung an die Polymerkette fixiert ist, keine 2:2-Chelate bildet, muß

die beobachtete höhere Metallionenaufnahme durch die Bildung von 1:1-Chelaten erklärt werden. In diesen Chelaten müßte zum Ladungsausgleich jeweils ein Anion enthalten sein. Chloridionen konnten nachgewiesen werden.

Im Bereich zwischen pH 2 und 4 zeigt die Cu-Aufnahme der Harze mit 8-Hydroxy-chinolin und 7-Brom-8-hydroxy-chinolin als Liganden einen anomalen Verlauf, der diskutiert wird.

Die Geschwindigkeit der Metallionenaufnahme der hier untersuchten Harze war im Bereich stärkerer Quellung erwartungsgemäß größer als bei höheren pH-Werten, wo nur eine geringe Quellung auftrat. Die nachträglich bromierten Harze zeigten im stärker sauren Gebiet eine besonders deutliche Erhöhung der Cu-Aufnahme; auch Ni und Zn wurden hier verstärkt aufgenommen. Eine Aufnahme von Mg^{2+} oder Al^{3+} aus schwach saurem Medium wurde bei keinem der Harze beobachtet.

Die Harze konnten mit Säure regeneriert werden.

L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s

ARDASHEV,B.I., MEZHERITSKII,V.V., MISHCHENKO,V.F.,
Chim. geterozikl. Soedin. 1968 (1) 128; C.A. 69 (1968) 106491a

BACHMAN,G.B., MICUCCI,D.D.,
J. Amer. chem. Soc. 70 (1948) 2381

BASILEVSKAJA,N.P., MARUSHCHAK,L.A., GREKOVA,E.B., FINN,L.P., ROMANKEVITCH,M.Ya.,
Ukrain. chem. J. 32 (1966) 722; C.A. 65 (1966) 15598f

BEDALL,K., FISCHER,O.,
Ber. dtsch. chem. Ges. 14 (1881) 1366

BERNHARD,H., GRASS,F.,
Mikrochim. Acta 1966 428

BERG,R.,
J. prakt. Chem. 115 (1927) 178

BERG,R., (1)
Z. analyt. Chem. 70 (1927) 341

BERG,R., (2)
Pharm. Ztg. 71 (1926) 1542

BERG,R., KÜSTENMACHER,H.,
Z. anorg. Chem. 204 (1932) 215

BRÜGEL,W.,
Z. Elektrochem. 66 (1962) 171

BÜCHI,J., AEBI,A., DEFLORIN,A., HURNI,H.,
Helv. chim. Acta 39 (1956) 1676

CATO,M., JONASSEN,H., FANNING,J.,
Chem. Reviews 64 (1964) 119

CLARK,W.M., LUBS,H.A.,
J. Bacteriol. 2 (1917) 1; C.A. 11 (1917) 3288

CLAUS,A., HOWITZ,H.,
J. prakt. Chem. N.F. 56 (1897) 390

CLEMO,G., HOWE,R.,
J. Chem. Soc. 1955 3552

COTTON,F.A., WILKINSON,G., Anorganische Chemie, Verlag Chemie - Interscience Publishers (1968) 141

DAVIES,R.V., KENNEDY,J., LANE,E.S., WILLIAMS,J.L.,
J. appl. Chem. 9 (1959) 368

DREY,C.N.C., KENNER,G.W., LAW,H.D., SHEPPARD,R.C., BODANSZKY,M., FRIED,J., WILLIAMS,N.J., SHEEHAN,J.T.,
J. Amer. chem. Soc. 83 (1961) 3906

FANNING,J.C., JONASSEN,H.B.,
J. inorg. nucl. Chem. 25 (1963) 29

FIEDLER,H.,
Arch. Pharmazie 297 (1964) 108

GREGOR,H.P., TAIFER,M., CITAREL,L., BECKER,E.I.,
Ind. Engng. Chem. 44 (1952) 2834

GROHMANN,A.,
Diplomarbeit Freie Universität Berlin (1963)

HARRIS,C.M., KOKOT,E., LENZER,S.L.,
Nature 196 (1962) 471

HERING,R., Chelatbildende Ionenaustauscher, Akademie-Verlag
Berlin (1967)

HOLLINGSHEAD,R.G.W., Oxine and it´s Derivatives, Butterworth´s
Scientific Publ. (London), I ; II (1954), III ; IV (1956).

HORTON,G.R.,
Analytic. Chem. 39 (1967) 1036

IRVING,H., BUTLER,E.J., RING,M.F.,
J.Chem. Soc. 1949 1489

IRVING,H., EWART,J.A.D., WILSON,J.T.,
J. Chem. Soc. 1949 2672

IRVING,H., PINNINGTON,A.R.,
J. Chem. Soc. 1957 288

JAKUBKE,H.-D., VOIGT,A.,
Chem. Ber. 99 (1966) 2419

JOHNSTON,W.D., FREISER,H.,
J. Amer. chem. Soc. 74 (1952) 5239

KÖNIGS,W. (KOENIGS),
Ber. dtsch. chem. Ges. 32 (1899) 223

KOSOLAPOFF,G.M.,
J. Amer. chem. Soc. 75 (1953) 3596

KRUH,R., DWIGGINS,C.W.,
J. Amer. chem. Soc. 77 (1955) 806

KÜSTER,F.W., THIEL,A., FISCHBECK,K., Logarithmische Rechen-
tafeln, W.de Gruyter u. Co. Berlin (1969) 147

v.LILLIN,H.,
Angew. Chem. 66 (1954) 649

MANECKE,G., GROHMAN,A.,
Makromolekulare Chem. 82 (1965) 146

MANECKE,G., HAAKE,E.,
Naturwissenschaften 55 (1968) 343

MANECKE,G., HELLER,H.,
Makromolekulare Chem. 55 (1962) 51

MATSUMURA,K.,
J. Amer. chem. Soc. 52 (1930) 4433

MATSUMURA,K., ITO,M.,
J. Amer. chem. Soc. 77 (1955) 6671

MERRITT,L.L.,
Analytic. Chem. 25 (1953) 718

MERRITT,L.L., WALKER,J.K.,
Ind. Engng. Chem. [Anal.Edit.] 16 (1944) 387

NAGAOKA,S.,
Yakugaku Zasshi 81 (1961) 479; C.A. 55 (1961) 19923d,f,h

OKAWARA,M., OIYI,J., IMOTO,E.,
Kogyo Kagaku Zasshi 65 (1962) 1658; C.A. 58 (1963) 8051g

PARRISH,J.R.,
Chem. Ind. 1955 386
1956 137

PENNINGTON,L.D., WILLIAMS,M.B.,
Ind. Engng. Chem. 1959 759

PHILLIPS,J.P.,
Chem. Reviews 56 (1956) 271

PHILLIPS,J.P., ELBINGER,R.L., MERRITT,L.L.,
J. Amer. chem. Soc. 71 (1949) 3986

PROFFT,E., BUCHMANN,G.,
Chem. Techn. 8 (1956) 30

PRZYSTAL,F., PHILLIPS,J.P.,
J. heterocycl. Chem. 1967 151

ROSENMUND,K., KARST,G.,
Arch. Pharm. 279 (1941) 154

ROSENMUND,K., KUHENN,W.,
Ber. dtsch. chem. Ges. 56 (1923) 1262

RUDOLPH,T., PHILLIPS,J.P.,
Analytica chim. Acta 34 2 (1966) 235

SCHÄFER,P., HUBER-EMDEN,H., HITZ,H.R., MAEDER,A.,
Schweiz. Pat. 457 862 (1968)

SCHENKEL-RUDIN,H., SCHENKEL-RUDIN,M.,
Helv. chim. Acta 27 (1944) 1456

SCHENKER,E.,
Angew. Chem. 73 (1961) 81

SCHERER,P., FERNANDO,Q.,
Chem. Commun. 1967 1107; C.A. 68 (1968) 8853

SENN,E.,
U.S.Pat. 2 411 670 (1946); C.A. 41 (1947) 6024c

SLOUGH,W.,
Trans. Faraday Soc. 55 (1959) 1030

SLOUGH,W., UBBELOHDE,A.R.,
J. Chem. Soc. 1957 911

TOLMACHEV,V.N., ORLOVA,N.N.,
Vysokomol. Soedin.B 11 (1969) 284 ; C.A. 71 (1969) 30963z

WEIDEL,A., COBENZL,A.,
Monatsh. Chem. 1 (1880) 862 ; Beilstein, Org. Chem.XXI 91

Lebenslauf

Am 29. 7. 1937 wurde ich, Hans-Peter Aurich, als Sohn des damaligen kaufmännischen Angestellten Johannes Aurich und seiner Ehefrau Edith, geb. Schmidt, in Chemnitz geboren.

Ab 1943 besuchte ich die Volksschule in Chemnitz. 1947 siedelten wir nach Berlin-Spandau über. Dort besuchte ich von 1951 an eine Aufbauklasse des humanistischen Kant-Gymnasiums (OWZ) und bestand die Reifeprüfung im März 1956.

Im WS 1956/57 begann ich das Chemiestudium an der Freien Universität Berlin. Hier legte ich die Diplomvorprüfung im November 1960 und die Diplomhauptprüfung im Mai 1963 ab.

Anschließend fertigte ich unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Manecke im Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft meine Diplomarbeit "Über die Darstellung einiger Äthyleniminocarbonsäureester und deren Polymerisate und Copolymerisate" an und beendete sie im Februar 1965 .

Die Arbeit an der vorliegenden Dissertation begann ich im Februar 1965 im Fritz-Haber-Institut und setzte sie ab Dezember 1967 als Wiss. Assistent am Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin fort.

Druck: Dissertationsdruckstelle, 1 Berlin 33